

N° D'ORDRE :

38

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Louis FAUCOUNAU

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA SACCHARIFICATION CHLORHYDRIQUE DU BOIS DE PIN MARITIME ET DES SOUS-PRODUITS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 novembre 1933 devant la Commission d'examen.

JURY :

<i>Président</i>	MM. GUINCHANT, professeur.
<i>Examineurs</i>	DUPONT, professeur.
	RICHARD, professeur.

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET, DELMAS, SUCCESEUR

6, Place Saint-Christoly

1933



Digitized by the Internet Archive
in 2026

N° D'ORDRE :

38

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Louis FAUCOUNAU

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

ASSISTANT A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA SACCHARIFICATION CHLORHYDRIQUE DU BOIS DE PIN MARITIME ET DES SOUS-PRODUITS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 15 novembre 1933 devant la Commission d'examen.

JURY :

<i>Président.....</i>	MM. GUINCHANT, professeur.
<i>Examineurs... {</i>	DUPONT, professeur.
	RICHARD, professeur.

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET, DELMAS, SUCCESSEUR

6, Place Saint-Christoly

1933

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

<i>Doyen.....</i>	DUPONT.....	Chimie industrielle.
<i>Doyens</i>	PADÉ.....	Recteur de l'Académie de Dijon.
<i>honoraires...</i>	PICART.....	Astronomie.
	BÉNARD.	
	VÈZES.	
<i>Professeurs</i>	VIGOUROUX.	
<i>honoraires...</i>	SAUVAGEAU.	
	BOUNHIOL.	
	DEVAUX.	
	RICHARD.	
	PICART.....	Astronomie.
	GUINCHANT.	Physique générale.
	DUPONT....	Chimie industrielle.
	CHAINE.....	Anatomie comparée et Embryogénie.
	TROUSSET...	Mécanique rationnelle.
	MERCIER....	Physique expérimentale.
	DAGUIN.....	Géologie et Minéralogie.
<i>Professeurs..</i>	DAURE.	Physique.
	KIRRMANN..	Chimie minérale et Chimie physique.
	FEYTAUD....	Zoologie et Physiologie animale.
	DANGEARD ..	Botanique.
	GENEVOIS...	Physiologie végétale et chimie biologique.
	TRUCHET....	Chimie organique.
	MILLOUX....	Calcul infinitésimal et Analyse supérieure.
<i>Maître de conf. honore.</i>	MANVILLE.	
<i>Maîtres de conférences</i>	AVEL.....	Zoologie.
	GARD.....	Botanique.
	BRUS.....	Chimie.
<i>Maître de conf. adjoint</i>	ARRIVAUT.	
<i>Secrétaire ..</i>	ARTIGUELONG.	



A TOUS LES MIENS

FAUCOUNAU.

1

A MONSIEUR L'ABBÉ DUBAQUIE

*Directeur de la Station agronomique de Bordeaux,
Chevalier de la Légion d'honneur.*

Hommage de ma très ancienne et toujours fidèle affection.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GUINCHANT

*Professeur de Physique générale
à la Faculté des sciences de Bordeaux.*

Hommage reconnaissant et très respectueux.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR G. DUPONT

*Doyen de la Faculté des sciences de Bordeaux,
Professeur de Chimie industrielle,
Directeur de l'Institut du Pin,
Chevalier de la Légion d'honneur.*

Hommage respectueux de son ancien
élève.

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR RICHARD

*Professeur de Chimie organique à la Faculté des Sciences de Bordeaux,
Chevalier de la Légion d'honneur.*

Hommage respectueux de vive gratitude et de profonde affection.

PREMIÈRE THÈSE

**Contribution à l'étude de la saccharification
chlorhydrique du bois de Pin maritime
et des sous-produits.**

INTRODUCTION

La consommation sans cesse croissante des combustibles liquides pose un problème à la fois technique et économique des plus intéressants. En Europe, la question du pétrole devient l'une des dominantes de la politique internationale et elle est d'autant plus grave pour la France que notre production est inférieure à 100.000 tonnes, alors que nos besoins dépassent 2.000.000 de tonnes.

Il y a déjà plus de dix ans que l'alcool éthylique fut proposé et utilisé comme carburant en mélange à égale partie avec l'essence, sous le nom de carburant national; sur cet emploi, les avis furent partagés, mais aujourd'hui, grâce aux progrès considérables réalisés dans la distillation de l'alcool, il semble que le nouveau mélange alcool-essence dans les proportions de 10 à 25 p. 100 d'alcool puisse donner à tous entière satisfaction.

Cette utilisation de l'alcool offre l'avantage de nous libérer pour une part déjà de la nécessité d'acheter de l'essence à l'étranger, et on peut espérer qu'elle nous conduira peu à peu à la consommation générale d'un combustible produit par notre sol et par notre industrie.

Il est évident que l'alcool de betteraves, le seul alcool industriel actuellement préparé en France, sera à lui seul insuffisant, et comme les graines et matières amylacées doivent être réservées à l'alimentation de la population et du cheptel, on ne peut penser qu'à l'alcool de synthèse ou à l'alcool de cellulose, dont les matières premières sont inépuisables.

L'industrie de l'alcool de cellulose est d'ailleurs en accord

avec la politique actuelle qui tend à faire produire en France le plus possible des matières qui seraient nécessaires en cas de mobilisation; on évalue la production normale actuelle à 3.600 hectolitres d'alcool 95° par jour alors que les besoins en cas de guerre dépasseraient, pour les poudreries seules, 8.000 hectolitres. Comme il est à craindre que la production d'alcool synthétique, dont les usines sont installées près des houillères ne soit aléatoire, en cas de conflit, l'alcool de cellulose devra fournir pour le moins un appoint considérable.

HISTORIQUE DES RECHERCHES DEJA FAITES SUR CE SUJET

La transformation en alcool des matières cellulosiques telles que le bois, la paille, et en général toutes les plantes fibreuses, a suscité de nombreux travaux. Braconnot ⁽¹⁾, le premier, en 1819, traita à froid de la sciure de bois de charme, du linge de chanvre, par de l'acide sulfurique concentré et obtint après dilution, ébullition et neutralisation, une solution sucrée. Ces expériences furent reprises en 1854 par Arnould ⁽²⁾ dans le but de transformer par fermentation les sucres obtenus en alcool éthylique.

En 1850, Béchamp ⁽³⁾ transforma la cellulose en glucose par une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique dilué.

Quel que soit le rendement obtenu, la quantité d'acide utilisée et l'impossibilité de le récupérer empêchaient la mise en pratique industrielle de ces procédés. Un seul fait est à retenir, c'est que l'hydrolyse des matières cellulosiques par les acides forts fournit des sucres fermentescibles.

Malgré les essais tentés par Melsen ⁽⁴⁾ en 1855, par Dangevilliers ⁽⁵⁾ en 1880, aucun progrès véritable ne fut réalisé

(1) Braconnot, *Ann. chim. phys.*, 1819, série 2, 12, 172.

(2) Arnould, *C. R.*, XXXIX, 807.

(3) Béchamp, *C. R.*, XLII, 1213.

(4) Melsen, *Génie industriel*, 1855.

(5) Dangevilliers, *Brevet français* 131023 du 7 déc. 1881.

avant les expériences de Simonsen ⁽⁶⁾ en 1894. Après avoir critiqué les travaux de ses prédécesseurs, Simonsen estime que « la fabrication de l'alcool à partir des matières cellulosiques sera la méthode de l'avenir, si on peut découvrir un procédé satisfaisant ». Dans ce but, il entreprit des recherches systématiques sur la sciure de bois en employant l'acide sulfurique comme agent hydrolysant et il conclut que les meilleures conditions pour l'inversion de la sciure étaient :

Durée de l'inversion : 15 minutes;

Acidité : 0,5 p. 100 d'acide sulfurique;

Rapport du bois au liquide : 1 à 4;

Pression : 9 atmosphères.

Le rendement en alcool serait, dans ces conditions, de 9 litres d'alcool absolu pour 100 kilos de bois sec.

En 1899, M. Classen ⁽⁷⁾ proposa l'emploi du gaz sulfureux comme agent hydrolysant et prit, en 1900, un certain nombre de brevets dans lesquels il traitait la sciure par une solution saturée de gaz sulfureux dont le poids était d'environ le tiers de celui du bois traité. La température de cuisson était de 140-145°, la pression de 7 atmosphères, et la durée de cuisson de 4 à 6 heures. La cuisson terminée, on chassait le gaz sulfureux par un courant de vapeur d'eau et l'on essayait de récupérer l'acide. Le rendement en alcool aurait été de 70 à 80 litres d'alcool par tonne de bois sec.

Ce procédé, mis en exploitation à Higland Park (Chicago), ne donna pas de bons résultats. Les causes de l'échec ont été indiquées par M. Ruttan ⁽⁸⁾, et l'on peut les résumer ainsi :

1° Trop grande durée de cuisson;

2° Trop grande quantité d'acide nécessaire;

3° Production notable d'acide sulfurique qui caramélise les sucres formés.

(6) Simonsen, *Z. angew. chem.*, 1898, 195, 962 et 1007.

(7) Classen, Brevet allemand n° 111868, 15 juill. 1899.

(8) Ruttan, *J. Soc. ind.*, 1909, 28, 1290.

MM. Even et Tomlinson ⁽⁹⁾ essayèrent d'améliorer le procédé Classen et apportèrent de nombreuses modifications, mais néanmoins la mise en pratique industrielle n'a pas donné les résultats espérés.

En 1912, M. P. Cohoe ⁽¹⁰⁾ étudia l'action de l'acide chlorhydrique sur la sciure de bois et sur la pulpe sulfitique. Il entreprit cette étude après avoir remarqué que l'acide chlorhydrique paraissait être plus actif que les autres acides dans la décomposition des matières cellulosiques et que d'autre part sa volatilité pouvait faciliter sa récupération. Après quelques essais de laboratoire, il prit plusieurs brevets dans lesquels il indiquait un rendement de 25 à 28 pour 100 de sucres fermentescibles.

En 1920, MM. Térissé et Lévy ⁽¹¹⁾ ont pris un brevet connu sous le nom de brevet Prodor. Ils s'appuient sur les expériences de Wilstaetter ⁽¹²⁾, qui a réussi à transformer quantitativement la cellulose en glucose en employant un fort excès d'acide chlorhydrique à 42 p. 100, dans la proportion d'environ dix fois le poids de cellulose.

Leur procédé consiste à mélanger intimement dans un espace clos et maintenu à basse température, la matière à traiter, préalablement séchée de manière à ne plus contenir que 3 p. 100 d'humidité, avec de l'acide chlorhydrique gazeux. La masse passe alors dans des digesteurs où elle séjourne 8 heures; le produit obtenu contient :

Bois : 100 parties;

Eau : 60 parties;

Acide chlorhydrique : 46 parties.

(9) Even et Tomlinson, Brevets américains n° 763472, 2 juin 1904; n° 938308, 26 oct. 1909.

(10) P. Cohoe, *J. Soc. ind.*, 1912, 31, 513.

(11) Térissé et Lévy, Brevet français n° 511924, 1920.

(12) Wilstaetter, *Ber. deutsch. chem. ges.*, 43, 23.

Il est ensuite conduit dans un appareil traversé par un courant d'air à 70° où il demeure 45 minutes.

Les gaz qui s'échappent sont condensés; ils contiennent de l'eau, de l'acide chlorhydrique, de l'acide acétique, du furfural, de l'alcool méthylique.

La masse, débarrassée de la presque totalité de l'acide chlorhydrique, est conduite dans un récipient où on la traite par l'eau pour lui enlever par ébullition les produits de la saccharification et pour transformer la dextrine qui s'y trouve en glucose; on obtient une solution de glucose faiblement acide que l'on neutralise par la chaux et que l'on fait fermenter. Par ce procédé, M. Vernet ⁽¹³⁾ annonce un rendement de 250 litres d'alcool par tonne de bois sec. La consommation d'acide chlorhydrique serait de 8 à 10 p. 100 du poids de la cellulose transformée.

La mise en pratique de ce procédé n'a pas satisfait tous les espoirs fondés sur lui à cause des difficultés d'application, les unes relatives à l'attaque des revêtements, les autres tenant au fait que les liquides obtenus, riches en chlorure de calcium, sont de mauvais milieux de culture pour les ferments.

En 1922, M. Kressmann ⁽¹⁴⁾, chimiste au Forest Products Laboratory à Madison (U. S. A.), examinant les divers procédés mis en œuvre, constate que la saccharification de la sciure de bois a été faite par les précédents auteurs, un peu au hasard. Reprenant cette étude en employant l'acide sulfurique comme agent hydrolysant, il s'attache à déterminer l'influence des différents facteurs pouvant agir sur la formation des sucres. A la suite de cette étude, M. Kressmann arrive aux conclusions suivantes :

Les meilleurs rendements en alcool sont obtenus en traitant la sciure à une température voisine de 174°, sous une

(13) Vernet, *Chimie industrie*, 1923, 620.

(14) Kressmann, *Bull. U. S. Dep. Agric.*, avril 1922.

pression de 7 kg. 5. La composition du mélange réactionnel doit être :

Bois sec : 100 parties;
Eau : 125 parties;
Acide sulfurique : 1,8 à 2,5 parties;
Pression : 7 kg. 5;
Durée de cuisson : 10 à 15 minutes.

Dans ces conditions, l'on peut obtenir un rendement de 95 litres d'alcool par tonne de bois sec.

En dehors des travaux de M. Kressmann, qui emploie l'acide sulfurique comme agent hydrolysant, l'étude de la saccharification de la sciure de bois n'a pas été faite d'une manière rationnelle par les auteurs précédents. C'est ainsi que, pour étudier l'action du pourcentage de l'agent catalyseur au bois, ils traitent un poids donné de sciure par des quantités croissantes d'une solution acide de force constante, agissant ainsi non seulement sur le rapport de l'acide au bois, mais en même temps sur plusieurs autres. Remarquons, d'autre part, que leurs recherches ont été faites dans le seul but d'obtenir de grands rendements en sucres sans se préoccuper de savoir si ces sucres sont fermentescibles ou non, et si, par suite, les rendements en alcool varient proportionnellement à leur accroissement.

Sur les conseils de M. le Doyen Dupont et de M. le Professeur Richard, j'ai entrepris l'étude méthodique de l'action de l'acide chlorhydrique sur la sciure de bois de pin des Landes. Ces recherches ont été faites sous la direction de M. le Professeur Richard, dont j'ai été l'élève en 1914, puis en 1919, et dont je suis devenu le préparateur en 1923.

Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'appui de sa haute compétence et les multiples encouragements qu'il n'a cessé de me donner au cours de l'exécution de ce travail.

BUT ET PLAN DE CETTE ÉTUDE

Ce travail a pour but l'étude de l'action de l'acide chlorhydrique dilué sous pression sur la sciure de bois de pin des Landes en utilisant le minimum d'acide chlorhydrique compatible avec les meilleurs rendements.

La raison de ce minimum est que, malgré sa volatilité, cet acide ne peut être complètement enlevé de ses solutions par distillation et que la plupart de ses sels gênent la fermentation, ainsi que l'a montré Dubief ⁽¹⁵⁾.

J'ai divisé ce travail en trois parties :

La première partie est consacrée à l'étude des différents facteurs intervenant dans l'hydrolyse de la sciure;

La deuxième partie, à l'analyse qualitative et quantitative des sucres produits dans la saccharification;

La troisième partie à la fermentation alcoolique des jus sucrés obtenus.

(15) Dubief, *Microbiologie*, p. 57.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

APPAREIL EMPLOYE — MARCHE D'UNE CUISSON METHODES D'ANALYSES

I. — *Appareil.*

Les cuissons ont été faites dans un autoclave en fonte à double enveloppe; le couvercle mobile est fixé sur l'appareil à l'aide de boulons et l'étanchéité est assurée par un joint d'amiante. Sa capacité est de 20 litres, et il est revêtu intérieurement d'un émail spécial résistant aux acides, quelles que soient la concentration et la température.

Le chauffage est fait au moyen de la double enveloppe par vapeur sous pression ou bain d'huile.

Le couvercle de d'appareil est muni :

d'un agitateur mécanique entraîné par un système d'engrenages et de poulies;

d'un tube porte-thermomètre émaillé plongeant dans le mélange réactionnel; dans ce tube, rempli de mercure, se trouve le thermomètre;

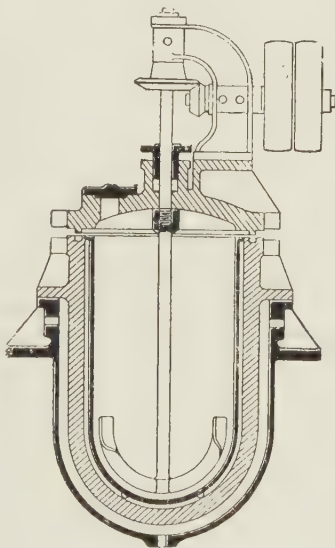


FIG. 1.

d'un tube terminé par un manomètre, divisé en $\frac{1}{5}$ de kilogramme;

d'un robinet de purge mis en communication avec l'appareil de condensation.

L'appareil de condensation comprend deux ballons Pyrex et un réfrigérant à pointes. Le premier ballon de 6 litres sert de détendeur à la vapeur, qui se condense dans un second ballon de 3 litres, énergiquement refroidi par un courant d'eau froide. Les gaz passent ensuite dans un réfrigérant à pointes où se condensent les dernières traces de vapeur.

II. — *Mode opératoire.*

La marche d'une cuisson est la suivante : j'introduis le mélange réactionnel dans l'autoclave lorsque la température intérieure de celui-ci est d'environ 60° de façon à réduire la période de chauffage. Après fermeture de l'appareil, je laisse la température atteindre 100° et j'effectue une purge de façon à ramener le manomètre au zéro.

Je ferme le robinet et je continue la chauffe jusqu'à ce que j'aie obtenu la pression désirée. La marche d'une opération est donnée par le tableau suivant :

8 ^h 40 :	Fermeture de l'appareil.
8 ^h 47 :	100° Purge.
8 ^h 57 :	117° 1 kgr.
9 ^h 4 :	130° 2 kgr.
9 ^h 9 :	140° 3 kgr.
9 ^h 14 :	149° 4 kgr.
9 ^h 19 :	156° 5 kgr.
9 ^h 24 :	162° 6 kgr.
9 ^h 27 :	165° 6 kgr. 5
De 9 ^h 27 à 9 ^h 32 :	Cuisson, température 165°-167°.
9 ^h 32 :	Ouverture du robinet de purge.
9 ^h 40 :	4 kgr.
9 ^h 50 :	2 kgr. 5
9 ^h 55 :	0 kgr. Ouverture et décharge.

Après ouverture, l'autoclave est vidé de son contenu qui est placé dans un récipient préalablement taré. Après refroidissement,

dissement, je détermine le poids de la sciure saccharifiée par différence de pesées. Avant de traiter la matière saccharifiée par l'eau, pour en extraire les sucres formés et les soumettre après neutralisation à la fermentation, je fais un prélèvement d'une trentaine de grammes sur lequel je détermine l'humidité du produit obtenu et deux prises de 400 grammes, qui se contrôlent l'une l'autre, sur le liquide d'épuisement, desquelles je détermine l'acidité totale, les acides chlorhydrique, formique, acétique, l'extrait sec, la teneur en sucres totaux et en furfurol.

Je mesure également le volume de la purge condensée et je détermine dans ce liquide les acidités précédentes ainsi que la teneur en furfurol.

III. — *Méthodes d'analyses.*

HUMIDITÉ. — Je place dans une boîte en verre avec couvercle, préalablement tarée, une quinzaine de grammes de sciure ou une trentaine de grammes de sciure saccharifiée; le poids de la matière examinée est déterminé par double pesée, et la boîte est placée, après avoir enlevé le couvercle, dans une étuve à 105° durant toute une nuit. Le matin, à l'aide d'un agitateur en verre, les mottes qui ont pu se former sont réduites en poussière et la boîte est replacée dans l'étuve durant quelques heures; la durée totale de dessiccation est de 48 heures. Après refroidissement dans un dessiccateur à acide sulfurique de la boîte munie de son couvercle, je détermine l'humidité par une nouvelle pesée.

ÉPUISEMENT DE LA SCIURE. — Chaque prise de 400 grammes est placée dans un vase de 600 cc.; j'y ajoute 300 cc. environ d'eau distillée et le tout est porté au bain-marie bouillant. Après une demi-heure, la solution est filtrée et le liquide recueilli dans un ballon jaugé de 2 litres. J'ajoute à nouveau 300 cc. d'eau et je continue le chauffage en augmentant la durée du traitement à chaque extraction. La durée

totale de l'extraction est de deux jours et le volume du filtrat de 2 litres.

Dans ces conditions, on arrive à un épuisement complet de la sciure saccharifiée.

ACIDITÉ TOTALE. — L'acidité totale se dose sur 40 cc. par la soude N/20 en présence de phtaléine du phénol.

ACIDES VOLATILS. — Le dosage est assez délicat, car l'on a un mélange d'acides chlorhydrique, acétique et formique, tous trois volatils.

La présence des deux acides organiques a été mise en évidence par la méthode de Duclaux ⁽¹⁶⁾, en opérant sur le liquide débarrassé de l'acide chlorhydrique, ainsi qu'il est indiqué plus loin.

Les résultats d'une des expériences sont les suivants :

VOLUMES distillés en cc.	VOLUMES d'eau de chaux nécessaires à la neutralisation en cc.	RAPPORTS des volumes d'eau de chaux nécessaires à la neutralisation, au volume d'eau de chaux nécessaire pour neutraliser les 140 cc.
40	0,7	4,5
20	1,4	9,1
30	2,2	14,2
40	2,9	18,8
50	3,8	24,6
60	4,7	30,3
70	5,9	38,2
80	7,0	45,5
90	8,5	55,2
100	10,5	68,1

Volume d'eau de chaux nécessaire pour neutraliser les 140 cc. : 15 cc. 4.

En rapprochant les nombres de la dernière colonne de ceux donnés par Duclaux pour les rapports correspondants aux acides formique et acétique,

(16) Duclaux, *Traité de microbiologie*, t. III, p. 385.

VOLUMES distillés en cc.	RAPPORT DES VOLUMES D'EAU DE CHAUX nécessaires à la neutralisation, au volume d'eau de chaux nécessaire pour neutraliser les 110 cc.		
	Acide formique	Acide acétique	Liquide étudié
10	3,5	5,9	4,5
20	7,2	12,2	9,1
30	11,3	18,7	14,2
40	15,5	25,6	18,8
50	20,2	32,7	24,6
60	25,5	40,4	30,5
70	31,1	48,7	38,2
80	38,5	57,5	45,5
90	48,0	67,5	55,2
100	59,0	80,0	68,1

et en traçant les trois courbes correspondantes, on constate que celle du liquide étudié est concave vers le haut comme celles des deux acides et se place entre la courbe de l'acide

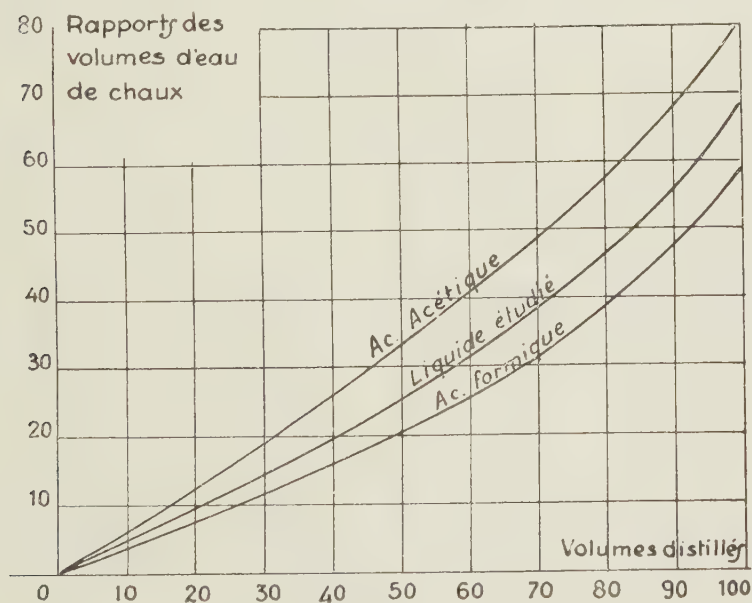


FIG. 2.

formique et la courbe de l'acide acétique, ce qui prouve que le liquide étudié contient donc les deux seuls acides formique et acétique.

Le mode opératoire de dosage est le suivant :

100 cc. de la liqueur étudiée sont placés dans un ballon de 300 cc. et neutralisés par un excès de soude, généralement 20 cc. de soude normale. J'enlève par distillation 100 cc. d'eau et j'acidifie le liquide restant dans le ballon par 2 grammes d'acide tartrique. Le ballon est relié, d'une part, à un générateur de vapeur d'eau et, d'autre part, à un appareil à distiller. Le courant de vapeur d'eau barbote dans le liquide acide et entraîne les acides formique et acétique; pour éviter l'entraînement du liquide, le tube plongeant dans le ballon de distillation est muni de deux petites ampoules. De plus, il est nécessaire de chauffer le ballon au moyen d'une flamme réglable afin de maintenir constant le volume primitif de 20 cc. malgré la condensation de la vapeur d'eau d'entraînement.

Je recueille 200 cc. et je m'assure que le liquide distillé n'a plus de réaction acide. 100 cc. du distillat obtenu placés dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux sont additionnés de 2 grammes d'oxyde mercurique et portés au bain-marie bouillant durant 3 heures; l'acide formique réduit l'oxyde mercurique. J'additionne d'acide tartrique, et, par entraînement à la vapeur d'eau comme précédemment, je recueille 200 cc. de solution.

En présence de phtaléine, je dose par la soude N/20 dans le premier distillat les acides formique et acétique; dans le second, l'acide acétique seul. L'acidité totale avait donné à la fois les acides chlorhydrique, acétique et formique.

EXTRAIT SEC. — Dans une capsule tarée, 20 cc. du liquide d'épuisement sont placés avec la quantité de soude nécessaire à la neutralisation. J'évapore au bain-marie bouillant durant 6 heures, puis je laisse refroidir la capsule dans un dessiccateur à acide sulfurique. Après pesée, j'obtiens par différence l'extrait sec duquel il faut retrancher le poids de soude ajouté.

La capsule est ensuite portée au moufle et pesée après

refroidissement dans un dessiccateur; j'en déduis par différence le poids des matières organiques.

SUCRES TOTAUX. — Par suite de la couleur rouge brun du filtrat après neutralisation, on ne peut doser les sucres par réduction directe de la liqueur de Fehling, car le virage est impossible à observer. La décoloration par le noir animal entraîne toujours une perte de sucre inconnue variant suivant la nature du noir, la dose de sucre, la durée de contact, la température.

C'est ainsi, par exemple, qu'en traitant durant 1 heure 50 cc. de solution de sucre interverti à 5 grammes par litre par des quantités croissantes de noir, j'ai trouvé les variations suivantes :

POIDS du noir animal employé	POIDS DE SUCRE trouvé par litre	PERTES EN SUCRE %
0	5	0,8
0,5	4,58	8,4
1	4,40	12,0
2	4,00	20,0
5	2,75	45,0

J'ai donc été obligé de déterminer les sucres par le cuivre réduit en sous-oxyde; la méthode pondérale de Soxhlet serait la meilleure, mais la longueur des manipulations m'a conduit à préférer une méthode de dosage volumétrique du cuivre.

J'ai employé la méthode indiquée par Mohr⁽¹⁷⁾ et remise en honneur par M. G. Bertrand⁽¹⁸⁾, consistant en une réoxydation par le permanganate de potasse de l'oxydure préalablement dissous dans le sulfate ferrique. A cet effet, je chauffe, dans un erlenmeyer de 250 cc., 20 cc. de la solution sucrée préalablement neutralisée, 20 cc. de liqueur cuivri-

(17) Mohr, *Z. anal. chem.*, XII, 296.

(18) G. Bertrand, *Manuel chimie biologique*, p. 57.

que (40 grammes de sulfate de cuivre par litre) et 20 cc. de liqueur sodique (200 grammes de sel de seignette et 150 grammes de soude caustique par litre). Je porte à l'ébullition que je maintiens exactement 3 minutes et je retire alors le vase du feu. Je laisse reposer un instant l'oxydure de cuivre et je filtre le liquide surnageant dans un tube d'amianté genre Soxhlet monté sur une fiole à vide. La couleur du liquide doit être bleue, sans quoi la quantité de sucre employée est trop grande et l'opération est à recommencer après dédoublement de la solution sucrée. Je dilue l'oxydure dans un peu d'eau tiède, je laisse déposer, je filtre. Je vide la fiole à filtration et je la rince à l'eau distillée.

Je dissous dans l'erlenmeyer le précipité d'oxydure par 10 cc. de liqueur ferrique (150 grammes de sulfate ferrique et 200 grammes d'acide sulfurique par litre). Je verse cette solution sur le filtre pour dissoudre au passage la petite quantité d'oxydure qui y est retenue. Je lave la fiole et le filtre avec de l'eau distillée.

Je titre le liquide rassemblé dans la fiole par une liqueur permanganique convenablement tarée, ce qui fournit le poids de cuivre.

En me rapportant alors aux tableaux de correspondance établis par M. G. Bertrand, j'exprime les résultats en glucose, sucre choisi arbitrairement, car, si les solutions sont riches en glucose, elles contiennent également un mélange complexe de matières réductrices (pentoses, hexoses, furfurol, acide formique).

DOSAGE DU FURFUROL. — Le furfurol dissous est dosé par la méthode de Günther et Tollens⁽¹⁹⁾. Je place, dans un ballon de 500 cc., 100 cc. de solution sucrée ou de liquide de purge, je distille aux deux tiers et j'entraîne le furfurol restant par un courant de vapeur d'eau. J'arrête l'extraction lorsque le liquide qui distille ne colore plus en rouge le papier à l'acétate d'aniline.

(19) Günther et Tollens, *Ber. deutsch, chem. Ges.*, 23, 1751.

Si le distillat est acide, je le neutralise par du carbonate de soude, puis j'ajoute un léger excès d'acide acétique et je dose le furfurol dissous avec une liqueur titrée d'acétate de phénylhydrazine en m'arrêtant au moment où le mélange ne réagit plus sur l'acétate d'aniline.

J'ai également utilisé pour certains dosages la méthode de Krober et Tollens ⁽²⁰⁾, plus précise, mais plus longue, dans laquelle on transforme le furfurol en furfurol phloroglucine. A cet effet, je mélange 50 cc. du liquide contenant le furfurol et 250 cc. d'acide chlorhydrique de densité 1,07, de façon à obtenir une solution de densité voisine de 1,06, puis j'ajoute 100 cc. de solution de phloroglucine à 1 p. 100 dans l'acide chlorhydrique de densité 1,06. Le liquide se colore en jaune, puis en vert, puis en noir. J'abandonne 24 heures au repos. Je m'assure à l'aide du papier à l'acétate d'aniline que le liquide ne contient plus de furfurol. Je filtre sur creuset de Gooch taré, je lave le furfurol-phloroglucine avec 150 cc. d'eau, je dessèche pendant 4 heures à l'étuve à eau, à environ 97°, et je pèse.

J'ai déterminé le poids de furfurol par les formules de Kröber ⁽²¹⁾ où a représente le poids du précipité :

$$\text{Furfurol} = (a + 0,0052) \times 0,517, \text{ si } a < 0,300;$$

$$\text{Furfurol} = (a + 0,0052) \times 0,518, \text{ si } a > 0,300;$$

Dans ces formules, le coefficient 0,0052 représente la quantité de furfurol phloroglucine restant normalement dans la solution en employant le mode opératoire indiqué.

DÉTERMINATION DU DEGRÉ ALCOOLIQUE DES JUS APRÈS FERMENTATION. — J'ai dosé l'alcool par distillation après neutralisation préalable du liquide. Je mesure, au voisinage de 15°, 200 cc. du jus que je transvase dans un ballon communiquant à un réfrigérant descendant. L'extrémité inférieure du réfrigérant est terminée par un tube qui plonge au centre d'un

(20) Krober et Tollens, *Chem. Zentr.*, 4, 8, 576.

(21) Kröber, *Z. phys. chem.*, XXXVI, 437.

ballon jaugé de 200 cc, destiné à recueillir le distillat; ce ballon est entouré d'un chiffon humide pour éviter toute perte d'alcool. Après neutralisation, j'ajoute quelques grains de pierre ponce et je porte à l'ébullition. J'arrête la distillation quand j'ai recueilli les deux tiers du volume du ballon. Par addition d'eau, je complète à 200 cc. en opérant toujours à 15°. Je transvase dans une éprouvette et je prends le titre alcoolique au moyen d'un alcoomètre de Gay-Lussac, à la température de 15°, de façon à éviter toute correction.

Je détermine ainsi le degré réel du liquide alcoolique. J'entends par degré réel d'un liquide alcoolique le volume d'alcool mesuré à 15° que contiennent 100 parties de ce liquide ramené à 15°.

Les rendements en alcool étant exprimés en volume d'alcool absolu, il faut donc, comme je ne puis pratiquement pas amener à 15° les 3 ou 4 litres de chaque fermentation, déterminer la richesse alcoolique. Je rappelle que l'on entend par richesse alcoolique d'un liquide à t° , la quantité d'alcool pur mesuré à 15° contenus dans 100 litres de liquide mesurés à t° . Connaissant la richesse alcoolique, en multipliant celle-ci par le volume, on obtient le volume d'alcool mesuré à 15°.

CHAPITRE II

ETUDE DES DIFFERENTS FACTEURS INTERVENANT DANS L'HYDROLYSE DE LA SCIURE

Dans cette étude, tous les facteurs étudiés sont rapportés au bois sec et la méthode adoptée pour une série d'expériences consiste à ne faire varier qu'un seul des facteurs en maintenant tous les autres constants.

Les durées de chauffage et de purge sont sensiblement les mêmes pour chaque expérience.

J'ai recherché l'influence :

- I. — De la température et de la pression de cuisson.
- II. — De la durée du temps de cuisson.
- III. — Du rapport de l'eau au bois sec.
- IV. — Du rapport de l'acide au bois sec.
- V. — Des divers facteurs intervenant dans les cuissons, sur les rendements en acides volatils.
- VI. — Des divers facteurs intervenant dans les cuissons, sur les rendements en furfural.
- VIII. — De la variation de la teneur de la sciure en écorce

I. — Influence de la température et de la pression.

Pour étudier l'action de la température et de la pression, j'ai entrepris une première série de cuissons avec un rapport pour 100 parties de bois sec, de 400 parties d'eau et deux valeurs de l'acidité de 1 p. 100 et 2 p. 100 d'acide chlorhydrique; chaque expérience fut faite avec des durées de cuisson de 5 minutes et 10 minutes.

Les résultats inscrits dans le tableau ci-dessous correspondent à la moyenne des valeurs obtenues dans deux cuissons faites dans les mêmes conditions, et ils sont en outre représentés par les graphiques suivants :

	PRESSIONS	TEMPÉRATURES	RENDEMENTS EN SUCRES TOTAUX % DU BOIS SEC	
			Durée de cuisson de 5 minutes	Durée de cuisson de 10 minutes
HCl 1 % .	4 kgr.	149°	20,52	21,69
	6 »	162°	22,14	23,04
	8 »	172°	22,28	22,86
	10 »	180°	22,09	21,14
HCl 2 % .	4 kgr.	149°	23,29	23,82
	6 »	162°	25,12	24,18
	8 »	172°	22,07	21,42
	10 »	180°	21,04	20,80

On voit ainsi que les rendements en sucres totaux sont fonction de la température et de la pression, que le maximum semble être obtenu au voisinage de 160° sous 6 kilogrammes de pression, et que des températures et des pressions plus élevées provoquent vraisemblablement la décomposition des sucres formés. L'on constate, en effet, un accroissement dans les rendements en furfurool et en acides formique et acétique, ce qui semble confirmer cette hypothèse.

Afin de la mieux justifier, j'ai étudié l'action de l'acide chlorhydrique dilué sous pression sur le glucose en me pla-

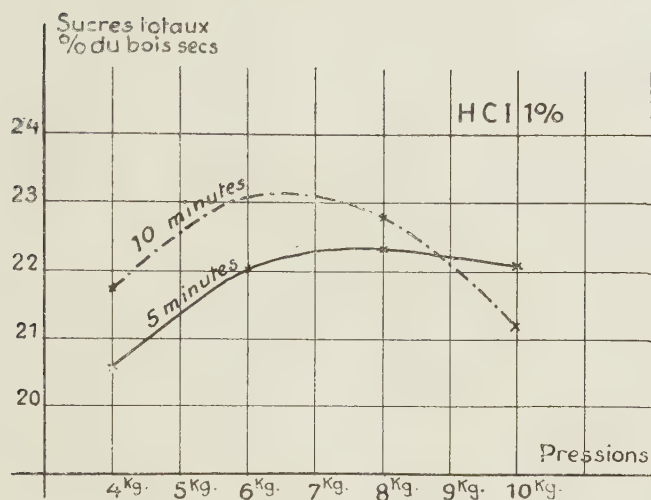


FIG. 3.

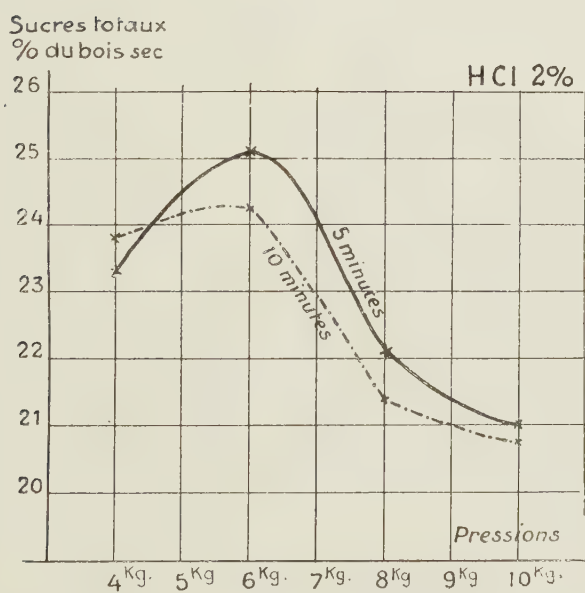


FIG. 4.

çant autant que possible dans les conditions expérimentales des cuissons. Bien que les sucres totaux soient constitués par des mélanges de pentoses et d'hexoses, où d'ailleurs le pourcentage de glucose est prépondérant, je n'ai étudié cette action que sur du glucose, car l'acide chlorhydrique donne, dans ces conditions, du furfurol avec les pentoses, ainsi que l'ont montré Gunther et Tollens (22).

Le glucose traité par de l'acide chlorhydrique dilué ne subirait, d'après Barfoed (23), qu'une condensation, tandis que, d'après Berthelot (24) et André (25), il se décomposerait en acide formique, lévulique et gaz carbonique. Il faut remarquer que ces derniers auteurs emploient des solutions aqueuses saturées de gaz chlorhydrique et des durées de chauffe de plusieurs dizaines d'heures.

J'ai effectué ces expériences sur 2 grammes de glucose dissous dans 50 cc. de solution chlorhydrique de concentrations variées, portés rapidement aux températures et pressions indiquées par le tableau et maintenues pendant 5 minutes.

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

ACIDE chlorhydrique %	POURCENTAGES DE GLUCOSE DÉCOMPOSÉ A				
	150° 4 kgr.	155° 4 kgr.	160° 5 kgr. 8	165° 6 kgr. 5	170° 7 kgr. 2
0,1	1,2	1,4	1,9	3,1	3,8
0,2	2,1	2,9	4,0	6,4	6,7
0,3	3,7	4,5	6,0	9,4	9,9
0,5	5,2	7,2	9,7	14,6	17,9
1	10,8	15,2	22,6	30,4	36,8
2	22,3	36,6	50,6	59,2	69,5
3	36,9	55,5	74,1	79,8	86,9
5	62,8	82,1	91,3	94,4	95,2

(22) Gunther et Tollens, *Ber. deutsch. chem. ges.*, XXIV, 3375.

(23) Barfoed, *Lehrbuch der qualitativen org. analyse*, 1881, 221.

(24) Berthelot et André, *Ann. chem. Phys.*, 1897, 7, 41, 450.

(25) André, *Congrès de chimie appliquée*, 1900, p. 165.

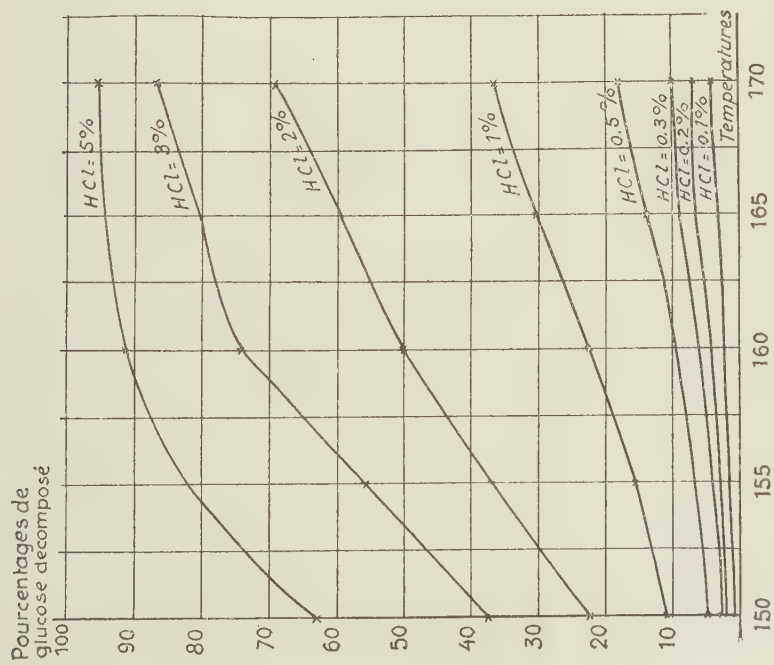


FIG. 5.

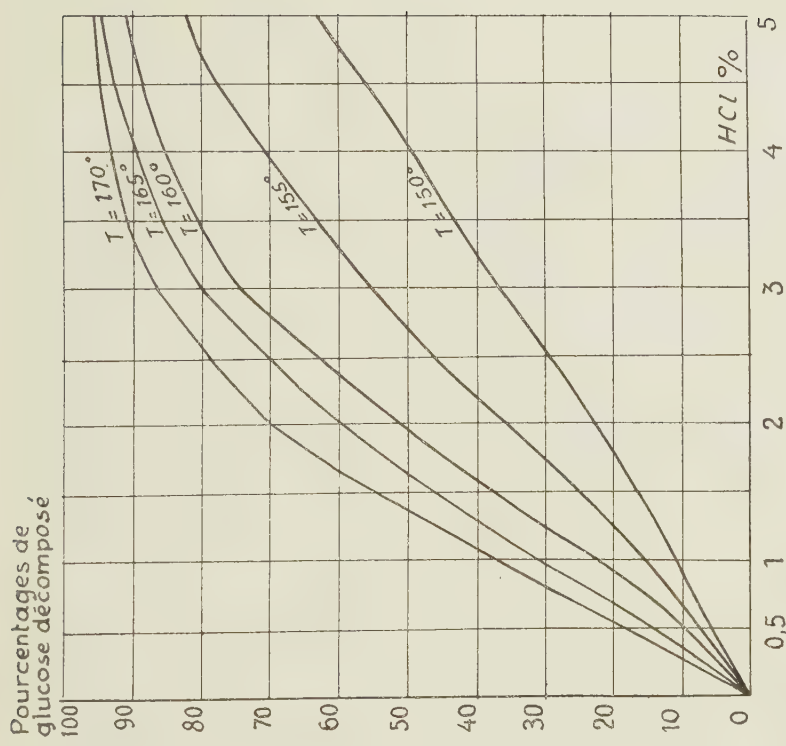


FIG. 6.

Ces nombres et ces courbes montrent :

1° que, pour une même température et une même pression de cuisson, la décomposition du sucre est d'autant plus grande que la concentration en acide est plus forte;

2° que, pour une même concentration en acide, la décomposition du sucre croît avec la température de la cuisson suivant une loi sensiblement proportionnelle aux variations de température.

La conclusion de ces premières expériences de cuisson de la sciure de bois par l'acide chlorhydrique dilué sous pression, est que nous avons superposition de deux réactions inverses, ainsi que l'avait indiqué M. Meunier ⁽²⁶⁾ dans une étude générale sur l'alcool de cellulose.

La première est une réaction de transformation de la cellulose en matières sucrées, dont la quantité est fonction, pour une même valeur de l'acidité, de la température et de la pression de cuisson, la deuxième est une réaction de décomposition des sucres formés, également proportionnelle aux températures et aux pressions, mais qui dépend aussi et surtout de la teneur en acide. On est donc conduit à utiliser un rapport acide bois aussi faible que possible.

Ces premiers résultats nous montrent que les conditions optima sont comprises entre 160° sous 6 kilogrammes et 170° sous 7 kg. 2.

Nous trouverons ultérieurement qu'avec une acidité de 2,5 p. 100 par rapport au bois sec, les meilleurs rendements, non seulement en sucres totaux, mais en hexoses, sont obtenus à 165-166° sous 6 kg. 5.

(26) Meunier, *Chimie Industrie*, 1923, 642.

II. — Influence de la durée de cuisson.

J'ai étudié l'action de la durée de cuisson sur les rendements en sucres en employant 400 parties d'eau pour 100 parties de bois sec.

La première série d'expériences a été effectuée avec un rapport de 1 partie d'acide chlorhydrique pour 100 parties de bois sous une pression de 6 kilogrammes.

Dans la deuxième série, la valeur du rapport acide-bois a été seule changée et prise égale à 2 p. 100.

Les résultats obtenus sont les suivants :

HCl : 1 %. — H²O : 400 %. — Pression : 6 kg. 3.

DURÉES de cuisson en minutes	RENDEMENTS en sucres totaux par rapport au bois sec	POURCENTAGES des sucres totaux qui sont fermentescibles	RENDEMENTS des sucres fermentescibles par rapport au bois sec
2	21,83	56,9	12,42
5	22,44	58,4	12,92
10	23,04	59,2	13,63
15	21,67	62,7	13,58
30	17,83	77,1	13,74

HCl : 2 %. — H²O : 400 %. — Pression : 6 kg. 5.

DURÉES de cuisson en minutes	RENDEMENTS en sucres totaux par rapport au bois sec	POURCENTAGES des sucres totaux qui sont fermentescibles	RENDEMENTS des sucres fermentescibles par rapport au bois sec
2	24,97	57,9	14,95
5	25,42	72,8	18,28
10	24,48	73,7	17,82
15	23,70	74,1	17,86
30	11,84	80,3	9,74

Rendements en
sucres totaux

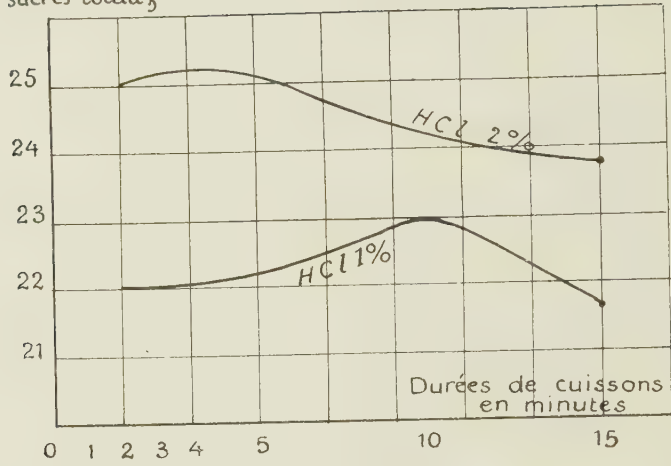


FIG. 7.

Rendements en
sucres fermentescibles

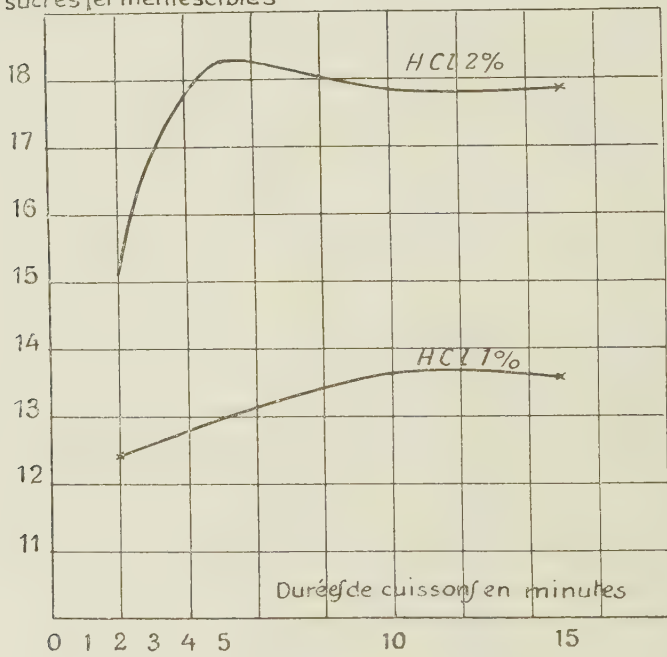


FIG. 8.

L'examen des colonnes des rendements des sucres totaux montre que la durée de cuisson est sensiblement sans action sur le rendement en matières réductrices; néanmoins, comme les rendements en acides formique et acétique, ainsi qu'en furfurool, augmentent avec la durée de cuisson, il m'a paru intéressant d'indiquer le pourcentage des sucres fermentescibles contenus dans les jus sucrés obtenus par lessivage des sciures ainsi traitées.

On constate alors que si le pourcentage des sucres totaux est sensiblement indépendant de la durée de cuisson, pour des temps variant de 2 à 15 minutes, la composition de ces sucres en dépend. La teneur des sucres totaux en hexoses croît avec la durée de cuisson, ce qui prouve de nouveau que la réaction de destruction des sucres formés porte plus particulièrement sur les pentoses.

On remarquera donc, à la suite de cette étude, qu'une durée de cuisson de 5 minutes sous 6 kg. 5 de pression avec 2 p. 100 d'HCl donne à la fois un bon rendement en sucres totaux et un pourcentage élevé en sucres fermentescibles.

III. — *Influence du rapport de l'eau au bois sec.*

Plusieurs expériences m'ont montré que la valeur de ce rapport est sans action sur les rendements en sucres totaux et en sucres fermentescibles.

L'addition d'eau à la charge a pour seul but de rendre plus intime le contact du bois et de l'acide et, par suite, la matière d'une cuisson plus homogène. Le mélange acide-bois est d'autant plus facile que l'on utilise une proportion d'eau plus élevée, mais néanmoins on est limité par la dépense de chaleur nécessaire à la cuisson qui dépend de la quantité d'eau ajoutée, et, d'autre part, par la difficulté de manipulation, à la sortie de l'autoclave, d'une sciure trop humide.

Il faut employer au maximum une quantité d'eau qui per-

mettre de travailler la sciure sans qu'elle laisse écouler de liquide au cours des manipulations. Quant à sa proportion, elle dépend du modèle d'autoclave utilisé; si l'on peut obtenir un bon malaxage durant la cuisson, la valeur de 125 p. 100 d'eau indiquée par M. Kressmann, dans le cas de l'acide sulfurique, est acceptable. Avec l'autoclave du laboratoire, je n'ai pu descendre au-dessous de 200 p. 100, car il se produit une caramélisation lorsque la quantité d'eau est inférieure à cette valeur. Cet accident est principalement dû au durcissement, pendant le malaxage, de la couche de sciure se trouvant entre la partie inférieure de l'agitateur et le fond de l'autoclave. A partir de 200 p. 100 d'eau, le fond de l'autoclave n'est pas durci, et la caramélisation ne se produit pas.

Il semble que pareil accident n'aurait pas lieu avec un autoclave cylindrique horizontal, animé d'un mouvement rotatif et pourvu intérieurement de palettes les unes fixes et les autres mobiles pour désagréger les mottes ayant tendance à se former.

Les résultats des cuissons faites avec des quantités variables d'eau sous 6 kg. 5 de pression durant 5 minutes, avec des rapports de l'acide au bois de 1 et 2 p. 100, sont les suivants :

HCl : 1 %. — Pression : 6 kg. 5.

Durée de cuisson : 5 minutes.

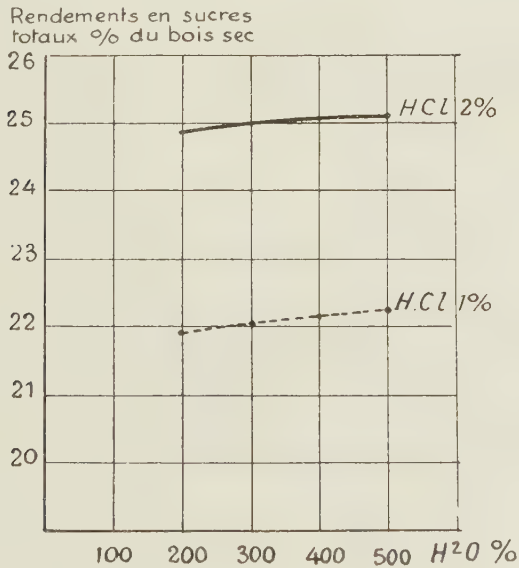
POURCENTAGES d'eau	RENDEMENTS en sucres totaux	POURCENTAGES des sucres totaux qui sont fermentescibles	RENDEMENTS des sucres fermentescibles par rapport au bois sec
150	20,52	47,3	9,7
200	21,90	57,6	12,60
300	22,03	58,7	12,93
400	22,14	59,2	13,10
500	22,22	59,0	13,0

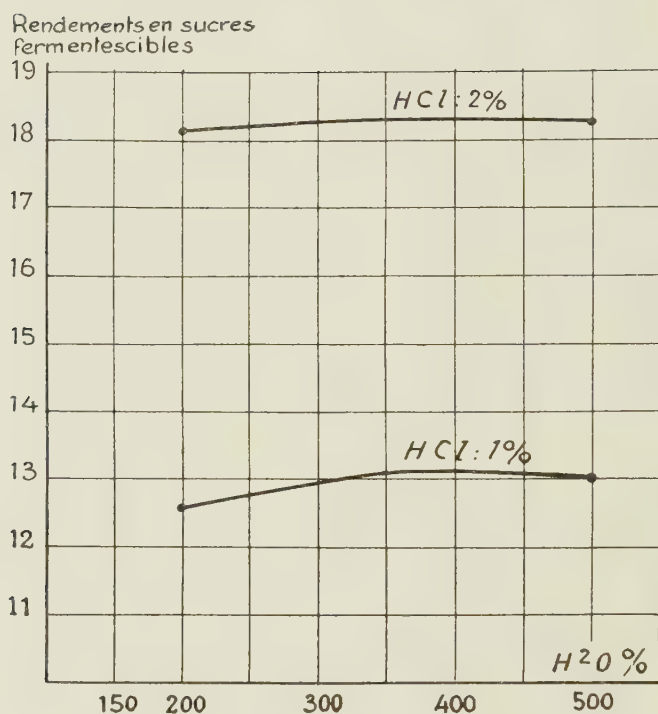
HCl : 2 %. — Pression : 6 kg. 5.

Durée de cuisson : 5 minutes.

POURCENTAGES d'eau	RENDEMENTS en sucres totaux	POURCENTAGES des sucres totaux qui sont fermentescibles	RENDEMENTS des sucres fermentescibles par rapport au bois sec
150	19,84	65,7	13,0
200	24,89	72,8	18,12
300	24,97	73,1	18,25
400	25,12	72,8	18,28
500	25,10	72,7	18,24

Les résultats obtenus sont représentés par les courbes ci-dessous :





IV. — Influence du rapport de l'acide au bois sec.

Afin d'éviter tout accident de caramélisation, j'ai employé dans cette étude un rapport de l'eau au bois de 400 p. 100, une durée de cuisson de 5 minutes sous une pression de 6 kg. 5, correspondant à une température de 165° et diverses valeurs de l'acidité variant de 0,5 à 5 p. 100

Les résultats de ces cuissons sont donnés dans le tableau suivant :

H²O : 400 parties. — Pression : 6 kg. 5.

Durée de cuisson : 5 minutes.

H 1%	RENDEMENTS en sucres totaux par rapport au bois sec	POURCENTAGES des sucres totaux qui sont fermentescibles	RENDEMENTS en sucres fermentescibles par rapport au bois sec
0,5	21,23	56,7	42,03
1	22,44	58,4	42,92
1,5	24,00	66,6	45,98
2	25,12	72,8	48,28
2,5	25,27	73,1	48,44
3	24,32	74,0	48,24
5	23,80	73,2	47,89

Ayant constaté qu'avec 1 et 2 p. 400 d'acide chlorhydrique, la durée de cuisson est sans action, pour des temps compris entre 5 et 20 minutes, afin de connaître les meilleures conditions de cuisson, j'ai effectué une nouvelle série d'expériences identiques aux précédentes, mais avec une durée de cuisson de 10 minutes.

Les résultats obtenus sont les suivants :

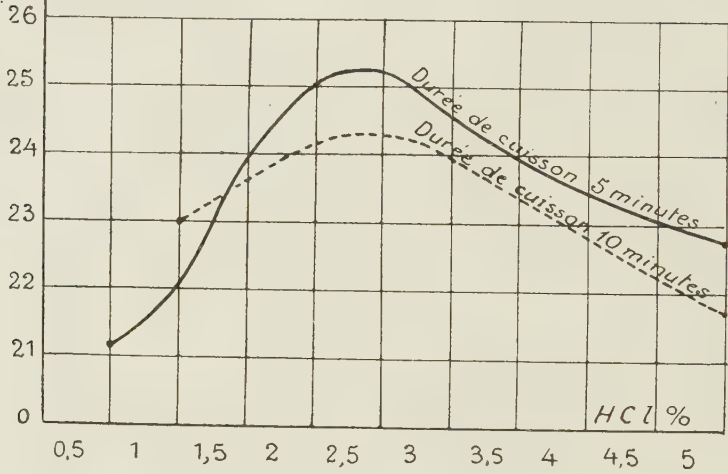
H²O : 400 parties. — Pression : 6 kg. 5.

Durée de cuisson : 10 minutes.

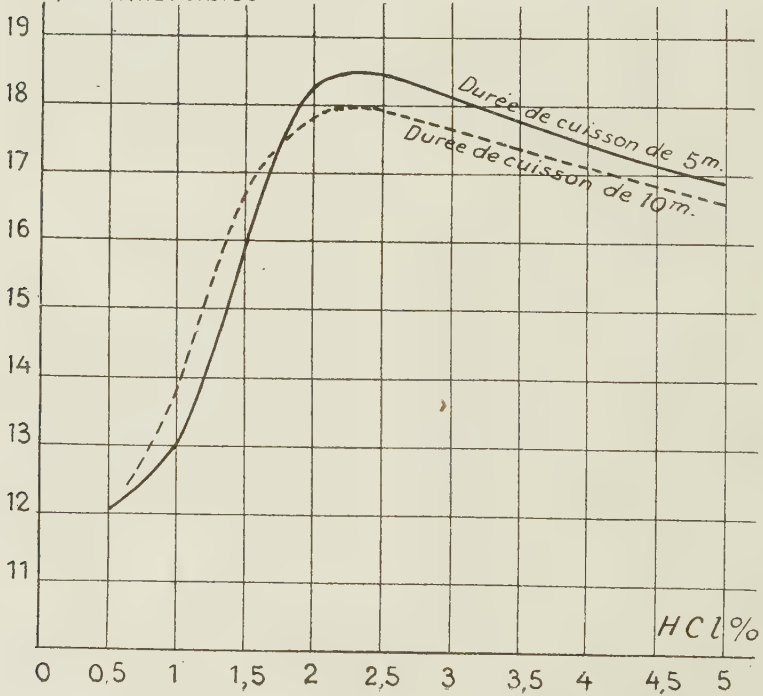
HCl %	RENDEMENTS en sucres totaux par rapport au bois sec	POURCENTAGES des sucres totaux qui sont fermentescibles	RENDEMENTS en sucres fermentescibles % du bois sec
0,5	21,24	57,1	42,7
1	23,04	59,2	43,63
1,5	23,70	70,5	46,70
2	24,10	73,7	47,82
2,5	24,30	73,7	47,91
3	23,94	73,8	47,66
5	21,69	72,1	46,64

Leur représentation graphique est donnée ci-dessous.

Rendements en
sucres totaux



Rendements en sucres
fermentescibles



On voit dans ces deux séries d'expériences que le rendement en sucres totaux croît avec la concentration en acide jusqu'à la valeur de 2 p. 100, reste sensiblement constant de 2 p. 100 à 2,5 p. 100, puis décroît à partir de 3 p. 100, tandis que le pourcentage des sucres totaux qui sont fermentescibles va constamment en croissant et que, par suite, le rendement en sucres fermentescibles par rapport au bois sec croît également jusqu'à 3 p. 100 d'acide.

Ainsi que je l'ai indiqué plus particulièrement au premier paragraphe, ces faits trouvent leur explication dans l'action destructive de l'acide chlorhydrique, plus rapide sur les pentoses que sur les hexoses. L'étude des rendements en acides volatils et en furfurol qui va suivre justifiera d'ailleurs cette hypothèse. On peut remarquer également que les meilleurs rendements, aussi bien en sucres totaux qu'en sucres fermentescibles, sont obtenus avec une valeur de l'acidité de 2,5 p. 100, une pression de 6 kg. 5 et une durée de cuisson de 5 minutes.

V. — *Influence des divers facteurs intervenant dans les cuissons sur les rendements en acides volatils.*

Les rendements en acides formique et acétique ont été obtenus par la méthode que j'ai indiquée au début de ce travail. J'ai dosé à la fois ces acidités dans la purge et dans le liquide d'épuisement de la sciure digérée.

J'ai étudié :

- a) l'action de la température et de la pression;
- b) l'action de la durée de la cuisson;
- c) l'action du rapport de l'acide au bois sec.

a) ACTION DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA PRESSION DE CUISSON

J'ai mis en expérience 1.000 grammes de sciure sèche et j'ai utilisé le mélange réactionnel de 400 parties d'eau,

2,5 parties d'acide chlorhydrique pour 100 parties de bois sec et la durée de chaque cuisson a été de 5 minutes.

Les résultats détaillés des dosages des acides acétique et formique dans la purge et le liquide d'épuisement de la sciure digérée sont les suivants :

Etude des purges.

PRES- SIONS en kg.:cm ²	VOLUMES de la purge en cc.	ACIDES acétique et formique sur 10 cc. en cc. de NaOH N/20	ACIDES acétique et formique sur 10 cc. en cc. de NaOH N/20	A POIDS d'acide acétique	B POIDS d'acide formique
5	1.000	12,8	9,5	2,57	0,76
6	1.100	11,6	9,6	3,16	0,50
7	1.000	19,0	14,3	4,29	1,08
8	1.100	11,5	8,9	2,93	0,65
10	1.050	12,2	9,6	4,12	0,86

Etude des solutions sucrées.

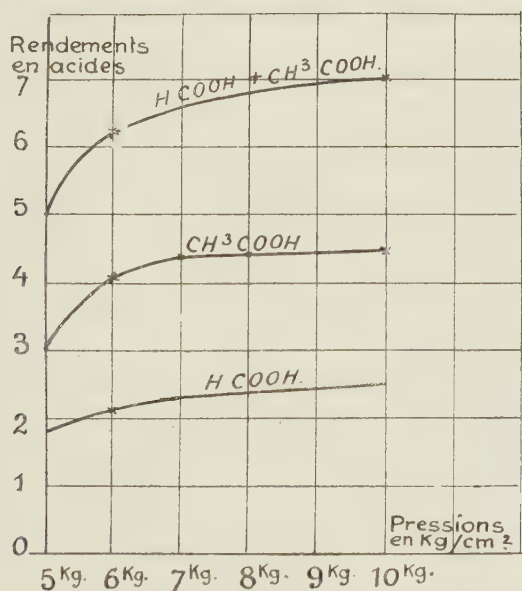
PRESSIONS en kg.:cm ² .	POIDS de la sciure digérée. en grammes	ACIDES acétique et formique sur 10 cc. en cc. de NaOH N/20	ACIDE acétique sur 10 cc. en cc. de NaOH N/20	C POIDS d'acide acétique	D POIDS d'acide formique
5	3.790	2,2	1,2	27,28	17,43
6	3.695	3,0	1,7	37,84	21,09
7	3.670	3,0	1,8	39,63	20,26
8	3.595	3,3	1,9	40,98	23,15
10	3.340	3,6	2,0	40,88	24,58

Les rendements de chacun des deux acides sont obtenus en faisant la somme des valeurs correspondantes des colonnes A et C pour l'acide acétique et B et D pour l'acide for-

mique. Je suis finalement arrivé aux résultats inscrits dans le tableau et représentés par le graphique suivant.

Rendements en acides acétique et formique en fonction de la température et de la pression de cuisson.

PRESSIONS en kg. : cm ²	RENDEMENTS en acide acétique pour 100 parties de bois sec	RENDEMENTS en acide formique pour 100 parties de bois sec	SOMMES des deux rendements en acides
5	3,00	1,82	4,82
6	4,10	2,15	6,25
7	4,35	2,11	6,46
8	4,39	2,38	6,77
10	4,50	2,54	7,04



b) ACTION DE LA DURÉE DE LA CUISSON.

Les résultats ci-dessous ont été obtenus pour des cuissons faites sur 1.000 g. de sciure sèche avec 400 parties d'eau et 2,5 parties d'acide chlorhydrique sous une pression de 6 kg. 5.

Etude des purges.

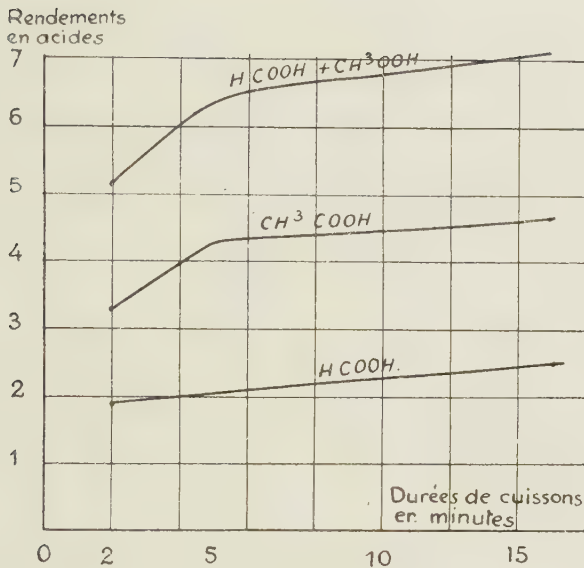
DURÉES de cuisson en minutes	VOLUMES de la purge en cc.	ACIDES acétique et formique sur 10 cc. en cc. de NaOH N/20	ACIDE acétique sur 10 cc. en cc. de NaOH N/20	A POIDS d'acide acétique	B POIDS d'acide formique
2	1.000	18,6	11,5	3,45	1,63
5	1.000	15,3	12,2	3,66	0,72
10	1.000	17,0	11,7	3,53	1,22
15	1.000	18,1	10,5	3,15	1,74

Etude des solutions sucrées.

DURÉES de cuisson en minutes	POIDS de la sciure digérée en grammes	ACIDES acétique et formique sur 10 cc. en cc. de NaOH N/20	ACIDE acétique sur 10 cc. en cc. de NaOH N/20	C POIDS d'acide acétique	D POIDS d'acide formique
2	3.720	2,3	1,3	29,01	17,11
5	3.630	3,0	1,8	39,23	20,03
10	3.610	3,2	1,9	41,15	21,58
15	3.600	3,4	2,0	43,29	23,18

Comme précédemment, la somme des colonnes A et C pour l'acide acétique et B et D pour l'acide formique donne les rendements en ces acides en fonction de la durée de cuisson. Ces résultats sont inscrits dans le tableau et représentés par le graphique ci-dessous.

DURÉES en minutes	RENDEMENTS en acide acétique % de bois sec	RENDEMENTS en acide formique % de bois sec	SOMME des deux rende- ments en acides
2	3,24	1,87	5,11
5	4,28	2,07	6,35
10	4,46	2,28	6,74
15	4,63	2,49	7,12



c) INFLUENCE DU RAPPORT DE L'ACIDE AU BOIS SEC.

J'ai étudié l'action de ce facteur dans des cuissons faites sur 1.000 grammes de sciure sèche, avec un rapport de l'eau au bois de 400 parties et une durée de cuisson de 5 minutes sous 6 kg. 5 de pression.

J'ai obtenu les résultats suivants :

Etude des purges.

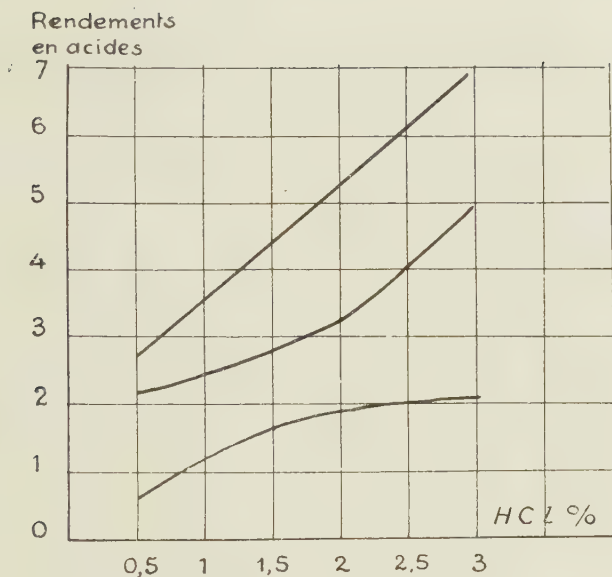
RAPPORTS de l'acide au bois sec	VOLUME de la purge en cc.	ACIDES acétique et formique sur 10 cc, en cc. de NaOH N/20	ACIDE acétique sur 10 cc. en cc. de NaOH N/20	A POIDS d'acide acétique	B POIDS d'acide formique
0,5	1 000	10,6	7,0	2,10	0,82
1	1.000	8,2	7,9	2,37	0,07
1,5	1.000	14,8	9,8	4,44	1,15
2	1 000	18,6	11,5	3,45	1,63
2,5	1 000	15,3	12,2	3,66	0,72
3	1.000	12,0	9,2	2,76	0,64

Etude des solutions sucrées.

RAPPORTS de l'acide au bois sec	POIDS de la sciure digérée en grammes	ACIDES acétique et formique sur 10 cc. en cc. de NaOH N/20	ACIDE acétique sur 10 cc. en cc. de NaOH N/20	C POIDS d'acide acétique	D POIDS d'acide formique
0,5	3 575	1,2	0,9	19,30	4,93
1	3 600	1,7	1,0	21,60	11,59
1,5	3 850	1,9	1,0	23,10	15,93
2	3 720	2,3	1,3	29,01	17,11
2,5	3 630	3,0	1,8	39,23	20,03
3	3 670	3,3	2,1	46,24	20,25

On obtient comme précédemment les rendements en acides acétique et formique en fonction du pourcentage de l'acide au bois par addition des colonnes correspondant à chacun d'eux; les résultats obtenus sont inscrits dans le tableau et représentés par les courbes ci-dessous :

RAPPORTS de l'acide au bois	RENDEMENTS en acide acétique % de bois sec	RENDEMENTS en acide formique % de bois sec	SOMMES des deux rende- ments en acides
0,5	2,14	0,57	2,71
1	2,39	1,16	3,55
1,5	2,75	1,70	4,45
2,0	3,24	1,87	5,11
2,5	4,28	2,07	6,35
3	4,90	2,08	6,98



En examinant ces différentes courbes, on constate que les rendements vont en croissant avec la valeur des différents facteurs intervenant dans les cuissons; mais le fait principal à retenir c'est l'action prépondérante du facteur acide bois. L'acidité totale croît sensiblement, proportionnellement à la valeur du pourcentage d'acide chlorhydrique, et l'on constate que si les rendements en acide formique ne vont que lentement en croissant, ceux de l'acide acétique montent brusquement à partir de 1,5 p. 100 d'acide chlorhydrique; ceci s'explique par le fait qu'à partir de cette concentration, l'acide réagit sur tous les sucres formés au cours de la cuisson, et de plus, hydrolyse les groupes acétyls et formyls présents dans la lignine, ainsi que l'ont démontré Cross et Bevan (27), ainsi que Bergstrom (28).

(27) Cross et Bevan, *Ber. deutsch. chem. ges.*, 28, 1940; *Dissertation Göttingen*, 1940.

(28) Bergstrom, *Der Papier fabrikant*, 2, 305.

VI. — *Influence des divers facteurs intervenant dans les cuissons sur les rendements au furfurol.*

Le furfurol a été dosé dans les liquides condensés des purges du digesteur par la méthode de Kröber et Tollens dans laquelle on transforme le furfurol en furfurol-phloroglucine.

Les résultats obtenus sont tout à fait comparables, car la durée de purge est constante, et les volumes de liquide condensé sont toujours très voisins du litre. Avant dosage, on complète à 1.000-1.050 ou 1.100 cc. pour faciliter les calculs. Je n'ai pas tenu compte du furfurol restant dans la sciure digérée, de nombreux dosages m'ayant montré qu'il n'existe qu'à l'état de traces.

J'ai étudié :

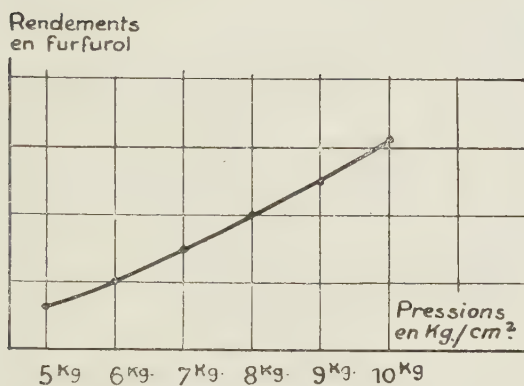
- a) l'action de la température et de la pression de cuisson de la sciure;
- b) l'action de la durée de cuisson;
- c) l'action du rapport de l'acide au bois sec.

a) ACTION DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA PRESSION DE CUISSON.

Les résultats obtenus lors des cuissons avec 2,5 p. 100 d'acide chlorhydrique, 400 p. 100 d'eau et une durée de cuisson de 5 minutes sont donnés dans le tableau et représentés par le graphique suivants :

HCl : 2,5 p. 100. — Durée de cuisson : 5 minutes.

PRESSIONS en kg. / cm ²	VOLUMES de la purge	POIDS de furfurol- phloroglucine	RENDEMENTS en furfurol % de bois sec
5	1.000	1,2440	0,65
6	1.100	0,8705	0,99
7	1.000	1,4188	1,47
8	1.100	1,6795	1,92
10	1.050	1,3859	3,02
		prise de 25 cc.	

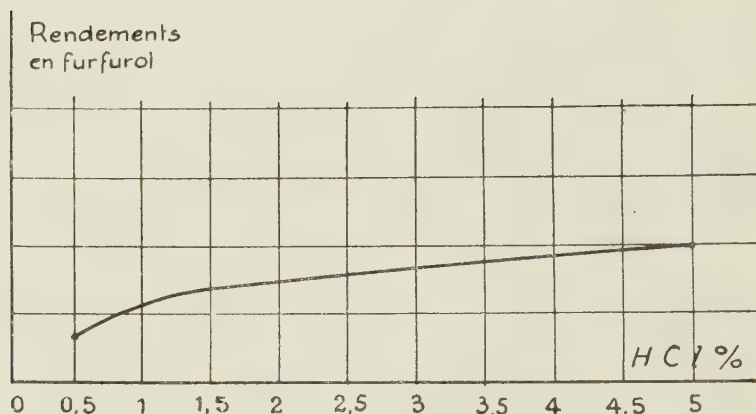


b) ACTION DE LA DURÉE DE CUISSON.

Les résultats indiqués ont été obtenus dans les conditions suivantes : eau, 400 parties; acide chlorhydrique, 2,5 parties pour 100 parties de bois sec; pression de cuisson, 6 kg. 5, mais avec des durées de cuisson variables de 2 à 20 minutes.

Ils sont indiqués dans le tableau et représentés par le graphique ci-dessous.

DURÉES de cuisson en minutes	VOLUMES de la purge	POIDS de furfurol- phlo oglucine	RENDEMENTS en furfurol par rapport au bois sec
2	1.000	1,1844	1,23
5	1.000	1,4188	1,47
10	1.000	1,4435	1,50
15	1.000	1,5272	1,58
30	1.000	1,7136	1,78

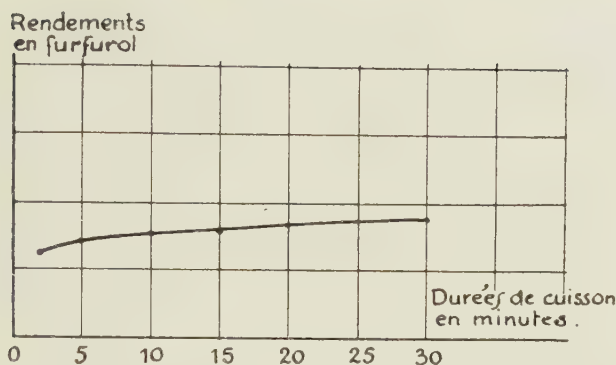


c) ACTION DU RAPPORT DE L'ACIDE AU BOIS SEC.

J'ai étudié l'influence de ce facteur dans les conditions suivantes : rapport de l'eau au bois, 400; pression de cuisson, 6 kg. 5; durée de cuisson, 5 minutes.

J'ai obtenu les résultats indiqués dans le tableau et représentés par la courbe ci-dessous :

HCl %	VOLUMES de la purge	POIDS de furfurool- phloroglucine	RENDEMENTS en furfurool par rapport au bois sec
0,5	1.100	0,5430	0,62
1	1.000	1,1108	1,15
1,5	1.000	1,3390	1,38
2	1.000	1,3590	1,41
2,5	1.000	1,4435	1,50
3	1.000	1,5835	1,64
5	1.000	1,9716	2,05



L'ensemble de ces résultats permet d'affirmer que, dans la décomposition des sucres qui se produit au cours des cuissons, deux facteurs seuls sont prépondérants, ce sont : la température et le pourcentage d'acide.

Il faut, d'autre part, remarquer que le rendement maximum en furfurol n'atteint que 3 p. 100 du poids du bois sec. Le furfurol obtenu est vraisemblablement dû à la décomposition des pentosanes et des hémicelluloses du bois sous l'action de l'acide chlorhydrique sous pression, car le glucose ne donne, dans ces conditions, que des traces de furfurol.

M. Classen⁽²⁹⁾ pensa le premier à transformer en furfurol les matières cellulosiques du bois préalablement hydrolysées par les acides. A cet effet, il prit un brevet en 1931, d'après lequel il traite la sciure saccharifiée ou son liquide d'épuisement, préalablement neutralisé, par le gaz sulfureux, avec ou sans pression. Après chauffage, une simple distillation donnerait un rendement en furfurol de 20 p. 100.

L'idée est excellente, car elle nous libère des fermentations, toujours délicates et parfois capricieuses, et nous conduit à un produit des plus importants et de vente libre.

(29) Classen, Brevet français, n° 727335, 2 déc. 1931 : Procédé de préparation du furfurol à partir de la cellulose et des matières contenant de la cellulose.

tandis que la circulation et la vente de l'alcool sont régis par l'Etat depuis la loi du 30 juin 1916.

Au point de vue théorique, le furfurool s'unit aux aldéhydes, aux cétones et aux éthers suivant la réaction de Claisen-Perkin.

Les produits résultants de cette condensation peuvent être hydrolysés par les acides, avec rupture du noyau furfuramique, fournissant ainsi le moyen d'obtenir des corps renfermant 5 atomes de carbone de plus que le produit générateur.

Industriellement, le furfurool est un dissolvant des résines, des éthers cellulosiques et un plastifiant de ces derniers. Combiné à l'acétone, l'aniline, le phénol, en présence d'alcali, il se transforme en résine soluble dans le furfurool même. En présence d'acide sulfurique, il se polymérise en une masse noire, extrêmement dure, qui constitue un isolant électrique très recherché.

Au point de vue commercial, l'intérêt du furfurool apparaît comme considérable par suite de sa rareté, et partant de son prix élevé.

J'ai essayé de préparer du furfurool à partir de la sciure de bois de pin des Landes, mais je n'ai pu obtenir de rendements supérieurs à 3 p. 100, valeur déjà indiquée. Tout d'abord, malgré de nombreuses expériences, je n'ai pu obtenir les rendements indiqués dans le brevet de M. Classen. Alors, dans le but de transformer le glucose en acide glycuronique, puis en furfurool, j'ai essayé les oxydants : chlorate de potasse, chlorate de potasse et acide chlorhydrique, perchlorure de fer, iode, ferricyanure, chlorure de zinc en milieu chlorhydrique, les rendements ne dépassent jamais 3 p. 100 et n'ont pas été plus satisfaisants avec les sels de manganèse (lactate et acétate), qui favorisent, dans l'organisme, l'oxydation du glucose avec production d'acide glycuronique.

L'anhydride sélénieux, seul, m'a donné des résultats un peu meilleurs, mais on ne peut prévoir son emploi à la fois coûteux et trop délicat.

VII. — *Des formes et des dimensions de la sciure et des déchets de bois.*

Une scierie de quelque importance travaille une partie de ses bois pour en faire des caisses ou du parquet; elle dispose de ce fait, comme déchets, en plus de la sciure, de copeaux de grosseurs variées.

Les résultats indiqués au cours de cette étude ont été obtenus avec de la sciure prise à la même machine d'une scierie débitant des billons; elle a été grossièrement triée par criblage, le diamètre moyen des grains varie entre 2 et 3 millimètres et la longueur de 3 à 5 millimètres. Dans le but de déterminer l'emploi de tous les déchets d'une scierie, j'ai fait quelques cuissons avec des copeaux de dégauchisseuses et des débris de plus grandes dimensions.

Les résultats obtenus sont les suivants :

NATURES du mélange utilisé	RENDEMENTS en sucres totaux % du poids du mélange sec	POURCENTAGES des sucres totaux qui sont fermentescibles	RENDEMENTS en sucres fermentescibles % du poids du mélange sec
Sciure de bois ($d=2^{\text{mm}}$ à 3^{mm} 5.....	24,30	73,70	17,91
Copeaux dégauchis- seuse (épaisseur : 4^{mm} ; largeur : 5 à 15^{mm} ; longueur : 15 à 30^{mm}).....	24,17	73,5	17,76
Copeaux grossiers ($d=4^{\text{mm}}$ à 7^{mm}); lar- geur : 10 à 20^{mm} ; longueur : 20 à 50^{mm}).....	24,23	73,2	17,72

Donc, au point de vue rendement, on peut employer tous les déchets, mais on rencontre une légère difficulté au point de vue du travail du chargement et du déchargement du digesteur.

En effet, au chargement, les copeaux de dégauchisseuse pour un même poids occupent plus de volume que la sciure, mais, au cours de la cuisson, par suite du brassage, les copeaux s'effritent, le déchargement est plus difficile et le lessivage plus long qu'avec la sciure ordinaire; le même fait se produit avec de la sciure très fine. Le meilleur emploi consiste donc à mélanger ces déchets à de la sciure ordinaire en proportion convenable.

VIII. — *Effets du tannin et de l'écorce.*

Les résultats précédents ont été obtenus en traitant de la sciure provenant d'arbres pelés sur les lieux d'abattage avant leur transport à la scierie. On peut donc considérer leur teneur en écorce comme nulle; il n'en est pas de même de la teneur en tannin, car, d'après J. Michaud⁽³⁰⁾, le cœur de pin maritime contient 1,90 p. 100 de tannin et l'aubier 0,56 p. 100. Les résultats obtenus pour l'écorce varient avec l'âge de l'arbre de 3,4 p. 100 pour des pins d'éclaircissage de moins de 20 ans, à 4,6 p. 100 pour des pins de place de 60 ans et plus. L'auteur a montré que ces tannins étaient du groupe de la pyrocatéchine.

L'écorce apportant avec elle une forte proportion de tannins et de substances hydrolysables, j'ai étudié l'action possible de celle-ci, qui, dans certains cas, peut être mélangée à la sciure, sur les rendements en sucres totaux et en sucres fermentescibles. J'ai effectué dans les conditions habituelles (H^2O : 400 p. 100; HCl : 2,5 p. 100. Pression : 6 kg. 5. Durée de cuisson : 5 minutes) des cuissons portant sur des mélanges de sciure avec 10 p. 100, 20 p. 100, 50 p. 100 et 100 p. 100 d'écorce. Les résultats obtenus sont les suivants :

(30) J. Michaud, *Contribution à la connaissance chimique du bois de pin maritime*, thèse Bordeaux, 1925

NATURE du mélange	SUCRES TOTAUX % du poids du mélange sec	POURCENTAGES des sucres totaux qui sont fermentescibles	RENDEMENTS en sucres fermentescibles % du mélange sec
Sciure pure....	24,30	73,7	17,91
90 % sciure + 10 % écorce.	23,62	72,7	17,76
80 % sciure + 20 % écorce.	21,55	70,8	15,23
50 % sciure + 50 % écorce.	18,80	62,6	11,69
Ecorce pure....	17,23	42,0	7,23

Ces résultats montrent que l'on peut tolérer une teneur du mélange en écorce d'environ 10 p. 100, sans pour cela changer notablement les rendements en sucres fermentescibles, ni gêner les fermentations; mais au delà, non seulement les rendements diminuent, mais les fermentations sont plus difficiles, sans doute par suite de la présence d'une notable proportion de tannin catéchique possédant des propriétés antiseptiques vis-à-vis de la levure.

Pour être complet dans l'étude de la cuisson de la sciure de bois de pin maritime, je dois signaler dès le début de la purge la condensation d'un liquide huileux jaune paille dans la proportion d'environ 9,5 p. 100 du poids du bois. Cette huile possède l'odeur de l'essence de térébenthine, ses caractéristiques sont voisines, mais elle ne peut prétendre qu'à la dénomination d'essence de bois. D'autre part, je n'ai pu mettre en évidence la formation d'alcool méthylique au cours des cuissons, ainsi que l'indiquent les auteurs du procédé Prodor.

L'acétone signalée par d'autres auteurs n'existe qu'à l'état de traces, dans les purges seulement.

L'épuisement complet par l'eau de la sciure saccharifiée par le mélange (eau : 400 p. 100; acide chlorhydrique : 2,5 p. 100 du poids du bois sec sous une pression de 6 kg. 5 et durant 3 minutes) m'a conduit à un pourcentage de matières solubilisées de 35,07 p. 100 du poids du bois sec.

En lessivant par l'eau chaude la sciure saccharifiée, il reste un résidu abondant. Ayant réuni les résidus de plusieurs cuissons, je les ai séchés à l'air et j'ai effectué sur le mélange deux nouvelles saccharifications. Après cuisson, le bois est réduit en une poudre très fine brun-marron. Le rendement en sucres totaux est insignifiant, la moyenne des deux cuissons ayant été seulement de 8,40 p. 100 du poids du bois sec. Ce n'est donc pas dans une nouvelle saccharification que l'on peut rechercher l'utilisation de ce sous-produit.

Il est toujours possible de l'utiliser comme combustible après séchage, mais il faut remarquer qu'il renferme un produit industriel important, la lignine. Le bois de pin maritime contient en effet, d'après M. Dupont⁽³¹⁾, de 28 à 34 p. 100 de lignine suivant l'âge de l'arbre. Ce corps est inattaqué durant la cuisson, et sa récupération est susceptible d'aider considérablement au développement de l'industrie de l'alcool de bois en abaissant le prix de revient.

J'ai caractérisé ce corps dans la sciure digérée par ses réactions colorées avec les amines primaires : aniline et toluidines, avec la diphenylamine et le phénol.

J'ai dosé la lignine contenue dans la sciure épuisée par la méthode de Willstaetter⁽³²⁾ à l'acide chlorhydrique.

5 grammes de sciure saccharifiée sèche ont été dérésinifiés et dégraissés par un mélange à égale partie d'alcool et de benzol et de nouveau séchés à 100°. Je les ai placés dans un flacon bouché à l'émeri avec 100 cc. d'acide chlorhydrique ($d = 1,21$) et maintenus 12 heures à 0° en agitant; au bout de ce temps, j'ai ajouté au liquide 10 fois son volume d'eau froide, filtré sur creuset de Gooch, lavé à l'eau froide et séché jusqu'à poids constant. La moyenne de deux opérations m'a conduit à un rendement de 40,3 p. 100 de lignine par rapport au poids de la sciure épuisée sèche, soit 26,7 p. 100 du poids du bois sec.

(31) Dupont, *Chimie, Industrie*, janv.-mars 1928.

(32) Willstaetter, *Ber. deutsch. Chem. Ges.*, 46, 2403.

Ce procédé de dosage est applicable à la préparation industrielle de la lignine.

L'importance industrielle et l'avenir de la lignine sont si grands que M. Dupont a pu écrire :

« Demain, les puits de pétrole seront taris, et la houille, par suite des difficultés croissantes d'extraction et par suite de l'accroissement de ses débouchés, verra s'élever sa valeur. La forêt sera sans doute pour l'homme de demain la source principale inépuisable des matières premières pour ses industries organiques. La lignine sera, pour les industries dérivées du bois, un sous-produit aussi abondant que les goudrons le sont aujourd'hui pour les industries de la houille; il y a tout lieu de penser que des usages aussi nombreux et rémunérateurs en seront tirés. »

En effet :

Par distillation, la lignine fournit, outre du charbon et du goudron, de l'acide acétique, de l'alcool méthylique et de l'acétone;

Par oxydation, elle donne un grand nombre d'acides gras : acides formique, acétique, oxalique, succinique;

Par hydrogénation, elle conduit à un mélange de carbures gras, elle peut être méthylée, acétylée, benzoylée, et se prête enfin à la préparation de matières colorantes telles que le cachou Laval.

CONCLUSIONS

Il ressort de la première partie de cette étude que les meilleures conditions d'hydrolyse chlorhydrique du bois de pin maritime sont les suivantes :

Bois sec : 100 parties;

Eau : 200 à 400 parties;

Acide chlorhydrique : 2,5 parties;

Température de cuisson : 160-162° sous 6 kg. 5;

Durée de cuisson : 5 minutes.

Les rendements obtenus sont alors les suivants :

Sucres totaux, exprimés en glucoses : 25,27 p. 100 du poids du bois sec (dont 73,1 p. 100 sont fermentescibles).

Acide acétique : 3 p. 100;

Acide formique : 4,8 p. 100;

Furfurol : 1,5 p. 100;

Lignine : 26,7 p. 100.

La température et la pression de cuisson doivent être atteintes aussi vite que possible, et, après la cuisson, le digesteur doit être purgé et déchargé rapidement pour limiter au minimum l'action destructive de l'acide sur les sucres formés.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DES SUCRES

FORMÉS DANS LA SACCHARIFICATION

Dans l'étude des différents facteurs intervenant dans la saccharification de la sciure de bois de pin maritime, j'ai toujours exprimé arbitrairement les matières réductrices en glucose. J'ai essayé, dans la deuxième partie de ce travail, de déterminer la nature et la proportion des corps réducteurs formés au cours de l'hydrolyse.

La composition centésimale moyenne du bois de pin des Landes de 50 ans d'âge est la suivante, d'après MM. G. Dupont et Michaud ⁽³³⁾ :

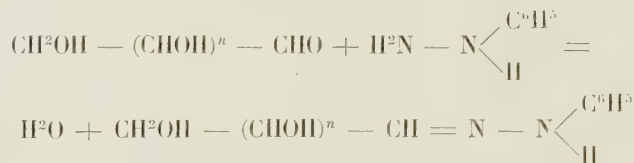
Cendres	=	0,68	Celluloses ($\alpha + \beta$)	=	43,64
Oléorésines	=	3,50	Pentosanes	=	8,82
Lignine	=	31,22	Méthylpentosanes	=	1,14
			Hexosanes	=	11,01

Il est donc de toute évidence que, sous l'action hydrolysante de l'acide chlorhydrique, ce bois donnera un mélange de pentoses, d'hexoses et même de furfurool par action destructive de l'acide sur les pentoses formés.

Pour doser les sucres identifiés par des réactions spécifiques, j'ai employé la méthode de séparation des hydrazones.

(33) G. Dupont et Michaud, *Sur la composition du bois de pin*, V^e Congrès Chimie industrielle, 1923.

La réaction fondamentale de formation des hydrazones qui a lieu à froid est la suivante :



Grâce à la substitution d'un hydrogène dans le noyau hydrazinique, à chaque sucre correspond une hydrazone particulière insoluble, dans les conditions de l'expérience, alors que celles des autres sucres restent en solution.

CHAPITRE PREMIER

PENTOSES — $C^5H^{10}O^5$

Les pentoses n'existent pas à l'état libre dans le pin maritime, mais à l'état de pentosanes. Ces dernières se trouvent plus particulièrement dans la paroi lignifiée des cellules et se transforment en pentoses lorsqu'on les chauffe avec des acides étendus. J'ai recherché qualitativement les pentoses dans le liquide d'épuisement de la sciure saccharifiée dans les conditions ordinaires (sciure : 100 p., eau : 400 p., HCl : 2,5 p.; pression : 6 kg. 5; durée de cuisson : 5 minutes), par la méthode de Tollens ⁽³⁴⁾, basée sur la transformation des pentoses en furfurool-phloroglucine et examen au spectroscope de la solution alcoolique du précipité obtenu; cette dernière montre une bande d'absorption située entre les raies D et E.

La réaction étant positive, j'ai employé, pour leur dosage quantitatif, la méthode de Welbel, Zeisel ⁽³⁵⁾ et de Councler ⁽³⁶⁾, consistant, comme précédemment, à transformer les pentoses en furfurool et à précipiter ce dernier par la phloroglucine à l'état de furfurool-phloroglucine de formule $C^{11}H^{60}O^3$. A cet effet, un volume de solution sucrée, préalablement neutralisée par du bicarbonate de soude, et correspondant à 5 grammes de matières réductrices, a été placé dans un ballon de 500 cc. avec 100 cc. d'acide chlorhydrique de densité 1,06. Le ballon était muni d'un bouchon percé de deux trous, dont l'un laissait passer un tube en communication

(34) Tollens, *Ber deutsch. Ges.*, XXIX, 1202.

(35) Welbel et Zeisch, *Monatsh.*, 16, 283.

(36) Councler, *chem. Ztg* 21. 2.

avec un réfrigérant, et l'autre une ampoule à robinet. Le chauffage a été fait au bain d'huile à 145-150°. Le distillat a été recueilli par fractions de 50 cc. et le volume du liquide maintenu constant dans le ballon par remplacement des 50 cc. de distillat par 50 cc. d'acide chlorhydrique de densité 1,06. Lorsque le volume distillé a atteint 300 cc., et après m'être assuré que le liquide qui distillait ne colorait plus en rouge l'acétate d'aniline, j'ai réuni les différentes fractions et ajouté 100 cc. d'une solution à 1 p. 100 de phloroglucine de densité 1,06. La solution s'est colorée immédiatement en jaune, puis en vert et en noir. Après 24 heures de repos, et après m'être assuré, à l'aide du papier à l'acétate d'aniline, que le liquide ne contenait plus de furfurol libre, j'ai filtré le précipité à la trompe sur creuset de Gooch préalablement taré. Le creuset a été lavé avec 150 cc. d'eau, séché pendant quatre heures à l'étuve à 105° et refroidi dans un dessiccateur. Par différence de pesées, j'ai obtenu le poids du furfurol-phloroglucine. Ce précipité provient à la fois du furfurol contenu dans la solution et de celui qui est obtenu par transformation des pentoses. Un premier dosage, en tous points semblables, mais dans lequel on remplace l'acide chlorhydrique par de l'eau distillée, donne le poids de furfurol-phloroglucine correspondant au furfurol en solution.

A la différence, j'applique la formule suivante donnée par Kröber et Tollens ⁽³⁷⁾, qui permet d'en déduire le poids de pentoses.

$$\text{Pentoses} = (\text{Furfurol-phloroglucine} + 0,0052) \times 0,920.$$

Dans cette expression, 0,0052 représente la quantité de furfurol-phloroglucine restant normalement en solution en utilisant le mode opératoire indiqué. .

Enfin, le poids de pentosanes s'obtient en multipliant le poids de pentoses trouvé par le coefficient constant 0,88 de Flint et Tollens ⁽³⁸⁾.

(37) Kröber et Tollens, *Z. phys. chem.*, XXXVI, 377.

(38) Flint et Tollens, *Ber. deutsch. Ges.*, XXV, 2942.

L'existence dans la solution sucrée de méthylpentoses pouvant être mise en évidence par leur transformation en méthylfurfurol sous l'action de l'acide chlorhydrique, j'ai cherché à séparer les furfurol et méthylfurfurol-phloroglucine par la méthode d'Ellet, Mayer et Tollens ⁽³⁹⁾, basée sur l'insolubilité de la combinaison furfurol-phloroglucine dans l'alcool à 95° bouillant et la solubilité du dérivé méthylé. Pour dissoudre le méthylfurfurol-phloroglucine, le creuset de Gooch contenant les deux phloroglucines a été chauffé dans un petit vase de bohème avec de l'alcool à 95° jusqu'à l'ébullition, puis essoré à la trompe. Cette opération répétée deux fois, le creuset a été alors séché 2 heures à 105° et pesé, après refroidissement, dans un dessiccateur.

J'ai utilisé ces méthodes sur des solutions à 100 grammes de sucres réducteurs par litre, obtenues facilement par lessivage de 500 à 600 grammes de sciure saccharifiée, par 1.000 cc. d'eau distillée. Le liquide obtenu est neutralisé, puis déféqué par le réactif de Patein ⁽⁴⁰⁾ au nitrate mercurique avec élimination de l'excès de déféquant par le zinc. Un dosage des matières réductrices a suivi, et comme la quantité obtenue est toujours supérieure à 100 grammes par litre, une simple addition d'eau distillée m'a conduit à la concentration désirée.

J'ai obtenu, en employant dans chaque dosage 50 cc. de solution sucrée, correspondant à 5 grammes de matières réductrices exprimées en glucose, les résultats suivants :

Poids de furfurol-phloroglucine (distillation avec HCL de densité 1,06) : 1,1031;

Poids du furfurol-phloroglucine (distillation avec eau) : 0,0115;

Poids du furfurol-phloroglucine dû aux pentoses : 1,0916;

(39) Ellet, Mayer et Tollens, *Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden*, II, 133.

(40) Patein, *Journal Pharm. Chim.*, 6, X, 433.

Poids de pentoses correspondant :

$$1,0916 \times 0,920 = 1 \text{ g. } 004,$$

soit 20,087 du poids des matières réductrices évaluées en glucose.

Le poids de méthylfurfurol-phloroglucine correspondant aux méthylpentoses est de 0 g. 0695.

J'ai identifié dans la solution l'arabinose et le xylose.

$$\text{ARABINOSE ou PENTANETÉTROLAL} = \frac{2}{3,4} \cdot 5$$

Ce sucre se trouve dans le bois de pin à l'état d'arabane qui, par hydrolyse, conduit à l'arabinose, que j'ai dosé par la méthode de Neuberg et Wohlgemuth ⁽⁴¹⁾.

A 50 cc. de la solution, j'ai ajouté 100 cc. d'alcool à 95° et le filtrat d'une solution de 4 grammes de chlorhydrate de diphénylhydrazine, 8 grammes d'acétate de soude dissous dans 25 cc. d'eau. J'ai chauffé au bain-marie durant une demi-heure dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Puis j'ai laissé refroidir 24 heures dans un endroit frais et filtré. Les cristaux obtenus ont été lavés avec de l'alcool à 30 p. 100 puis séchés à 80° jusqu'à poids constant et pesés.

L'hydrazone obtenue est blanche, à reflets légèrement violets et fond à 215-216°.

L'hydrazone de l'arabinose pure fond à 218°, d'après Neuberg.

Le poids d'hydrazone obtenu étant de 0 g. 8138, il suffit de le multiplier par le coefficient 0,4747 pour obtenir le poids d'arabinose correspondant.

$$0,8138 \times 0,4747 = 0 \text{ g. } 3861,$$

ce qui constitue 7,72 p. 100 du poids des sucres réducteurs exprimés en glucose.

(41) Neuberg et Wohlgemuth, *Z. phys. chem.*, XXXV, 31.

Pour éliminer de la solution l'excès de diphénylhydrazine j'ai employé la technique de Tollens et Browne⁽⁴²⁾, consistant à transformer la diphénylhydrazine en formaldéhydrazone. A cet effet, j'ai ajouté au filtrat une solution d'aldéhyde formique diluée dans l'alcool et j'ai chauffé au bain-marie pendant une heure pour chasser l'alcool. Après refroidissement, j'ai éliminé la formaldéhydrazone par agitations répétées avec l'éther. Pour chasser le formol en excès, il faut évaporer la solution dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse, reprendre par l'eau distillée et évaporer de nouveau dans le vide.



Le xylose ou sucre de bois existe dans le bois de pin à l'état de xylane. Wheler et Tollens⁽⁴³⁾, les premiers, l'ont extrait du bois de pin par hydrolyse sulfurique, puis Lindsey et Tollens⁽⁴⁴⁾ l'ont retiré des lessives sulfitiques. Counciler⁽⁴⁵⁾ a remplacé dans l'hydrolyse l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique.

J'ai néanmoins caractérisé ce sucre dans les solutions par la réaction de M. G. Bertrand⁽⁴⁶⁾ qui a montré que le xylose traité par le brome et le carbonate de cadmium fournit un sel double caractéristique de xylonate et de bromure de cadmium $(C^5H^9O_6)_2Cd + CdBr_2 + 2 H_2O$, peu soluble dans l'alcool étendu. Aucun autre sucre ne donne cette combinaison.

A cet effet, j'ai traité 25 cc. de la solution sucrée par quelques gouttes de brome, agité et abandonné 24 heures au repos. J'ai chassé l'excès de brome par ébullition et saturé le liquide avec du carbonate de cadmium; après concentra-

(42) Tollens et Browne, *Ber. deutsch. Ges.*, XXXII, 4462.

(43) Wheler et Tollens, *Liebigs Ann.*, 254, 304.

(44) Lindsey et Tollens, *Liebigs Ann.*, 267, 341.

(45) Counciler, *Chem. Ztg.*, 1892, 4749.

(46) G. Bertrand, *Bull. Soc. chim.* (3), V, 546 et 554.

tion à moitié, j'ai filtré la liqueur et lui ai ajouté son volume d'alcool. J'ai obtenu après refroidissement de belles aiguilles prismatiques incolores de xylonobromure de cadmium, décomposables sous l'action de la chaleur.

Pour doser quantitativement le xylose, j'ai employé la technique de Neuberg et P. Mayer ⁽⁴⁷⁾. Au liquide provenant du dosage de l'arabinose préalablement privé d'excès de diphénylhydrazine et de formol, j'ai ajouté 2 g. 5 de parabromophénylhydrazine. J'ai chauffé en agitant, durant une demi-heure, au bain-marie, et abandonné 24 heures au repos dans un endroit frais. Le précipité obtenu a été filtré, lavé à l'alcool froid à 50 p. 100, séché à poids constant et pesé.

Les cristaux du parabromophénylhydrazone obtenus fondent à 197° et sont entièrement solubles dans l'alcool absolu; il n'y a donc pas dans la solution, comme on pourrait le craindre, d'acide glycuronique provenant de la transformation du glucose. L'acide glycuronique donne bien une hydrazone avec la parabromophénylhydrazine, mais cette dernière est insoluble dans l'alcool absolu et fond à 230°.

Le poids d'hydrazone obtenu étant de 1 g. 3132, il suffit de le multiplier par le coefficient 0,4702 pour obtenir le poids de xylose correspondant :

$$1 \text{ g. } 3132 \times 0,4702 = 0 \text{ g. } 6198,$$

ce qui constitue 12,29 p. 100 du poids des sucres réducteurs exprimés en glucose.

J'ai éliminé, comme pour l'arabinose, l'excès de parabromophénylhydrazine, puis de formol.

L'obtention de méthylfurfurol, lorsqu'on distille les solutions sucrées en présence d'acide chlorhydrique, montre l'existence d'un méthylpentose $C_6H^{12}O_5$, qui est vraisemblablement du rhamnose.

En effet, son isomère naturel, le fucose, n'a été signalé

(47) Neuberg et P. Mayer, *Z. phys. chem.*, XXIX, 236; XXXII, 529.

que dans les algues par Bieler et Tollens ⁽⁴⁸⁾, et les autres sucres : quinovose, isorhamnose, antiarose, ne sont que des corps synthétiques obtenus par la méthode générale de Fischer ⁽⁴⁹⁾ à l'acide cyanhydrique.



Le rhamnose a été trouvé dans la nature à l'état de combinaisons complexes de l'ordre des glucosides telles que la matière colorante du bois, par Hlasiwetz et Pfaundler ⁽⁵⁰⁾. D'après Maquenne ⁽⁵¹⁾, il se transforme intégralement en méthylfurfurol quand on le chauffe avec un acide minéral étendu. Sa réaction caractéristique, d'après Raymann ⁽⁵²⁾, est de donner de l'iodoforme lorsqu'on le traite par un hypiodite alcalin.

J'ai identifié l'iodoforme à son odeur caractéristique et plus sûrement par la réaction de Lustgarten ⁽⁵³⁾. J'ai opéré de la façon suivante : 25 cc. de la solution sucrée et 25 cc. d'hypiodite de soude à 10 p. 100 environ, préparés au moment de l'emploi, ont été placés dans un ballon, chauffé au bain-marie, muni d'un bouchon à deux trous donnant passage à deux tubes dont l'un amène au fond un courant de vapeur d'eau et dont l'autre sert au dégagement de la vapeur qui traverse un réfrigérant. J'ai ainsi distillé l'iodoforme formé par entraînement à la vapeur d'eau. Le distillat a été additionné de soude, puis épuisé à l'éther. Après évaporation de l'éther, le résidu a été additionné de deux gouttes d'alcool et de 1 cc. de phénate de soude à 10 p. 100. Il s'est déposé aussitôt des petits cristaux rouges, solubles dans l'alcool en le colorant en rouge carmin.

(48) Bieler et Tollens, *Liebigs Ann.*, 258, 10.

(49) Fischer, *Ber. deutsch. Ges.*, XXII, 2204; XXIII, 930.

(50) Hlasiwetz et Pfaundler, *Liebigs Ann.*, 127, 362.

(51) Maquenne, *C. R.*, 109, 603.

(52) Raymann, *Bull. Soc. chim.* (2), 247, 1961.

(53) Lustgarten, *Z. Ann. Chem.*, XXII, 467.

La quantité du rhamnose contenu dans les solutions sucrées est d'ailleurs relativement faible puisque 5 grammes de matières réductrices donnent 0 g. 0695 de méthylfurfurol-phloroglucine et que le coefficient de passage du méthylfurfurol-phloroglucine $C^{12}H^8O^3$ au méthylpentose $C^6H^{12}O^3$ est de 0,5466, soit, pour le dosage effectué :

$$0 \text{ g. } 0695 \times 0,5466 = 0 \text{ g. } 038,$$

ce qui constitue 0,76 p. 400 du poids des sucres réducteurs exprimés en glucose.

CHAPITRE II

HEXOSES — $C^6H^{12}O_6$

Les hexoses se trouvent parfois à l'état libre dans les végétaux, mais on les y rencontre surtout à l'état de substances complexes hydrolysables que l'on appelle galactanes, mannanes, glucosanes, suivant la nature des sucres qui résultent de leur dédoublement.

J'ai reconnu leur présence dans les solutions sucrées par les réactions colorées de Ihl⁽⁵⁴⁾, Molisch⁽⁵⁵⁾, Tollens⁽⁵⁶⁾ et Bertrand⁽⁵⁷⁾.

Mais leur caractère distinctif est de ne pas donner ou de ne donner que des traces de furfurol lorsqu'on les distille avec de l'acide chlorhydrique étendu.

J'ai reconnu dans les solutions étudiées la présence de trois hexoses naturels : galactose, mannose et glucose. Je n'ai pu identifier le lévulose.

$$\text{GALACTOSE ou HEXANÉPENTOLAL} \quad \frac{2 \cdot 5}{3 \cdot 4} \cdot 6$$

Le galactose n'existe pas à l'état libre dans la nature, mais ses produits de condensation : galactanes, galactoarabanes, galactoglucosanes, se rencontrent, d'après Muntz⁽⁵⁸⁾ et

(54) Ihl, *Chem. Ztg.*, 9, 234.

(55) Molisch, *Ber. deutsch. Ges.*, 19, 346.

(56) Tollens, *Liebigs Ann.*, 260, 289.

(57) Bertrand, *Bull. Soc. chim.* (3), 5, 932

(58) Muntz, *C. R.*, 402, 624.

Kiliani ⁽⁵⁹⁾, dans tous les végétaux. Lindey et Tollens ⁽⁴⁴⁾ l'ont de plus trouvé dans les lessives bisulfiteuses provenant de la fabrication de la pâte à papier de bois de sapin. Sa réaction caractéristique est de donner de l'acide mucique par oxydation nitrique.

J'ai identifié le galactose en utilisant la technique de Tollens ⁽⁶⁰⁾. A cet effet, j'ai évaporé à sec au bain-marie 100 cc. de solution sucrée, ajouté 60 cc. d'acide azotique de densité 1,15 et évaporé au tiers. Après refroidissement, j'ai traité le liquide par du carbonate d'ammoniaque en solution concentrée, filtré, évaporé à sec et acidifié par de l'acide azotique. J'ai alors abandonné au repos dans un endroit frais, il s'est déposé des cristaux que j'ai recueillis, lavés deux fois avec 5 cc. d'eau glacée et identifiés comme étant de l'acide mucique.

Pour le dosage pondéral, j'ai préféré la méthode de Lobry de Bruyn ⁽⁶¹⁾. La solution ayant servi au dosage des pentoses, débarrassée de l'excès de parabromophényldrazine, a été concentrée à sirop. J'ai ajouté à cette solution chaude, 0 g. 5 de méthylphénylhydrazine en solution dans 20 cc. d'acide acétique cristallisable. Après 24 heures, j'ai séparé par décantation les cristaux formés, je les ai lavés avec un peu d'alcool méthylique, essorés à la trompe et séchés jusqu'à poids constant dans un dessiccateur. Ces cristaux fondent à 177°, mais, après recristallisation dans l'alcool ordinaire à 30°, j'ai obtenu de longues aiguilles blanches très fines fondant à 180°, ainsi que l'indique l'auteur de la méthode.

Le poids de méthylphénylhydrazone obtenu étant de 0 g. 2352, en le multipliant par le coefficient 0,6338, on a le poids de galactose contenu dans les 50 cc. de solution :
 $0 \text{ g. } 2352 \times 0,63380 = 0 \text{ g. } 1430,$
soit 2,86 p. 100 du poids des sucres réducteurs exprimés en glucose.

(59) Kiliani, *Ber. deutsch. Ges.*, 13, 2304.

(60) Tollens, *Liebigs Ann.*, 227, 233.

(61) Lobry de Bruyn, *Trav. chim. Pays-Bas*, XV, 97 et 223.

J'ai éliminé comme précédemment l'excès de méthylphénylhydrazine.



Le mannose existe dans les plantes à l'état de mannosides complexes généralement désignés sous le nom de manno-celluloses, très abondantes dans le règne végétal. Ces corps ne sont peut-être que des celluloses en partie isomérisées, c'est-à-dire des combinaisons mixtes renfermant à la fois des groupes glucosiques et mannosiques. Weld, Lindsey et Tollens ⁽⁶²⁾ ont trouvé du mannose dans le bois de pin; Bertrand ⁽⁶³⁾ a reconnu sa présence dans la plupart des gymnospermes, et Sherrard ⁽⁶⁴⁾ a isolé le mannose de la cellulose de bois de pin.

J'ai caractérisé ce sucre dans les solutions, ainsi que l'a indiqué Fischer ⁽⁶⁵⁾, par sa phénylhydrazone qui précipite rapidement, surtout par agitation, quand on ajoute de l'acétate de phénylhydrazine à une solution froide contenant du mannose.

Le dosage pondéral a été fait en ajoutant à la solution, dans laquelle j'ai dosé le galactose, après élimination de l'excès de méthylphénylhydrazine, 50 cc. d'une solution d'acétate de phénylhydrazine dans l'acide acétique, obtenue en dissolvant 10 cc. de phénylhydrazine dans de l'eau additionnée de 10 cc. d'acide acétique cristallisable et complétant, après refroidissement, le volume à 100 cc. L'opération a été faite à froid en agitant fréquemment. Au bout d'une heure, le récipient contenant la solution et les cristaux formés a été placé dans un courant d'eau froide pendant deux heures. J'ai recueilli les cristaux, je les ai lavés avec quelques centi-

(62) Weld, Lindsey et Tollens, *Ber. deutsch. Ges.*, 23, 2990.

(63) Bertrand, *Bull. Soc. chim.* (3), 7, 468.

(64) Sherrard, *Am. Chem. Soc.*, 45, 1008.

(65) Fischer, *Ber. deutsch. Ges.*, XX, 832.

mètres cubes d'eau glacée, puis d'alcool absolu froid, et placés dans un dessiccateur jusqu'à poids constant.

J'ai ainsi obtenu **1** g. 7846 de cristaux de phénylhydrazone du mannose, fondant à 197-198°. Von Lippmann⁽⁶⁶⁾ indique 195°-200°.

En multipliant ce poids par le coefficient 0,6666, j'ai obtenu le poids de mannose contenu dans 50 cc. de solution :

$$\mathbf{1} \text{ g. } 7846 \times 0,6666 = \mathbf{1} \text{ g. } 1896,$$

soit 23,76 p. 100 du poids des sucres réducteurs exprimés en glucose.

$$\text{GLUCOSE ou HEXANEPENTOLAL} \quad \frac{2 \cdot 4 \cdot 5}{3} 6$$

Le glucose se rencontre en abondance dans la nature et plus particulièrement dans le règne végétal; il se trouve parfois à l'état libre, mais il est le plus souvent à l'état de combinaisons portant le nom de polyoses, qui se dédoublent soit en glucose, soit en glucose et en un ou plusieurs isomères sous l'action des acides étendus.

La cellulose traitée par de l'acide chlorhydrique dilué se transforme en glucose pur, ainsi que l'a indiqué Béchamp⁽⁶³⁾, mais l'identification du sucre de cellulose au glucose ordinaire n'a été faite que plus tard par Pelouze⁽⁶⁷⁾ et Flechsig⁽⁶⁸⁾.

La présence du glucose dans le tannin est discutée. Strecker⁽⁶⁹⁾, Rockleder et Kawalier⁽⁷⁰⁾ annoncent en avoir trouvé de 10 à 20 p. 100, suivant la nature des tannins étudiés. Schiff⁽⁷¹⁾ croit que ces résultats sont imputables à des impuretés, constituées vraisemblablement par de la cellulose,

(66) Von Lippmann, *Z. der Vereins*, XXXIV, 407.

(67) Pelouze, *C. R.*, 48, 327.

(68) Flechsig, *Z. Phys. chem.*, 7, 523.

(69) Strecker, *Liebigs Ann.*, 90, 328.

(70) Rockleder et Kawalier, *J. Prakt. Chem.*, 74, 1178.

(71) Schiff, *Liebigs Ann.*, 170, 43.

contenues dans les tannins, aussi Wehmer et Tollens (72), n'ayant pu obtenir d'acide lévulique à partir du tannin pur, nient l'existence du glucose dans cette partie de la plante.

Afin de démontrer sans conteste la présence du glucose dans les solutions sucrées étudiées, j'ai isolé le saccharate acide potasse $C^6H^9O^8K$ que sa faible solubilité rend caractéristique d'après Gans, Sohst, Tollens (73).

J'ai chauffé, au bain-marie, 100 cc. de solution sucrée et 50 cc. d'acide azotique de densité 1,13 et évaporé jusqu'à consistance sirupeuse, puis étendu d'un égal volume d'eau et saturé à chaud par du carbonate de potasse. Après filtration, j'ai acidulé par de l'acide acétique, il s'est déposé aussitôt des cristaux que j'ai essorés et purifiés par cristallisations; j'ai obtenu des aiguilles brillantes se boursoufflant lorsqu'on les chauffe.

Une partie des cristaux a été neutralisée par l'ammoniaque, puis j'ai ajouté après dissolution complète de l'azotate d'argent goutte à goutte et j'ai obtenu une poudre cristalline de saccharate d'argent $C^6H^8O^8Ag^2$, ainsi que l'indiquent Gans, Stone et Tollens. Ce corps, traité par l'acide chlorhydrique, se décompose en chlorure d'argent et en acide saccharique. Après filtration, je n'ai pu faire cristalliser la solution, n'ayant pas de cristaux pour amorcer la cristallisation. D'ailleurs, d'après Stone et Tollens, les cristaux qui se forment ne sont pas de l'acide saccharique $C^6H^{10}O^8$, mais sa lactone $C^6H^8O^7$.

N'ayant aucun corps fondant à une température déterminée pour caractériser les corps obtenus comme sels de l'acide saccharique, j'ai dosé l'argent dans les cristaux de saccharate d'argent.

1 g. 8440 des cristaux m'ont donné 1 g. 2477 d'AgCl correspondant à 0 g. 9389 d'argent, soit 50,99 p. 100 Ag.

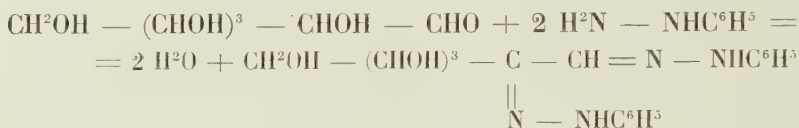
La valeur déduite de la formule $C^6H^8O^8 Ag^2$ est 50,93 p. 100;

(72) Wehmer et Tollens, *Ber. deutsch. Ges.*, 19, 707.

(73) Gans, Sohst et Tollens, *Z. Chem.*, 11, 1178.

mes cristaux sont donc bien constitués par du saccharate d'argent.

J'ai dosé le glucose contenu dans la solution par sa transformation en phénylglucosazone, $C^{18}H^{22}N^4O^4$, par action de deux molécules de phénylhydrazine sur une molécule de glucose, d'après la réaction :



A cet effet, au liquide débarrassé de l'hydrazone du manose, j'ai ajouté 50 cc. d'acétate de phénylhydrazine préparés comme précédemment et j'ai porté le tout une heure au bain-marie. Après repos de 2 heures, j'ai recueilli la glucosazone que j'ai lavée avec un peu d'eau et desséchée jusqu'à poids constant. Les cristaux obtenus sont formés de petites aiguilles jaunes fondant par une chauffe rapide à 203° - 205° . La température théorique est de 205° .

Le poids des cristaux formés étant de 5 g. 3486, en le multipliant par le coefficient 0,5027, j'ai obtenu le poids de glucose contenu dans les 50 cc. de la solution.

$$5 \text{ g. } 3486 \times 0,5027 = 2 \text{ g. } 6857,$$

soit 53,71 p. 100 du poids des sucres réducteurs exprimés en glucose.

J'ai transformé le poids d'osazone obtenu en glucose, car, ainsi que je l'ai indiqué, je n'ai pu identifier le lévulose dans les solutions sucrées. Le lévulose accompagnant généralement le glucose dans le règne végétal et ces deux corps ayant la même osazone $C^{18}H^{22}N^4O^4$, j'ai tenu à démontrer l'absence du lévulose dans les solutions étudiées.

J'ai essayé tout d'abord la réaction de Morel et Chevassieu (74). A 25 cc. du liquide déféqué, j'ai ajouté son volume

(74) Morel et Chevassieu, *C. R.*, 1907, 181.

de solution à 1 p. 100 de métadinitrobenzine dans l'alcool 93° et 10 cc. de soude à 30 p. 100. En présence de lévulose, la solution doit prendre une teinte violette en moins de trois minutes. Ce n'est qu'après dix minutes que le liquide s'est coloré en rouge brun.

Pour confirmer le résultat négatif précédent, je me suis adressé à la réaction de Seliwanoff ⁽⁷⁵⁾. J'ai chauffé au bain-marie 25 cc. de solution sucrée avec 2 grammes de résorcine et 25 cc. d'acide chlorhydrique de densité 1,19. En présence de lévulose, il doit se produire une coloration rouge feu sans bandes d'absorption (d'après Tollens) ⁽⁷⁶⁾; après refroidissement, il doit se déposer une poudre amorphe de couleur brune soluble dans une solution de carbonate de soude additionnée d'alcool, en donnant, d'après Rosin ⁽⁷⁷⁾, une solution rouge. Dans l'expérience faite, le liquide a pris une coloration brune et a abandonné une poudre noirâtre insoluble dans le carbonate de soude additionné d'alcool.

PINITE ou MÉTHANE-OXY-CYCLOHEXANEPENTOL.

Berthelot ⁽⁷⁸⁾, ayant identifié la pinite dans le *Pinus Lambertiana*, j'ai essayé de caractériser ce corps dans les liquides sucrés étudiés.

J'ai utilisé la réaction de Scherer ⁽⁷⁹⁾, basée sur la transformation de la pinite, sous l'action de l'acide azotique, en oxyquinones colorées en rouge. J'ai évaporé à sec au bain-marie 25 cc. de solution; après évaporation, j'ai ajouté 2 cc. d'ammoniaque et j'ai évaporé de nouveau. Le résidu a été humecté d'ammoniaque et j'ai ajouté quelques gouttes de chlorure de calcium à 10 p. 100. Après évaporation, j'ai obtenu la coloration rouge caractéristique.

(75) Seliwanoff, *Ber. deutsch. Ges.*, XX, 181.

(76) Tollens, *Liebigs Ann.*, 175, 181.

(77) Rosin, *Z. physiol. Chem.*, XXXVIII, 535.

(78) Berthelot, *Ann. Phys. Chim.*, (3), XLVI, 66.

(79) Scherer, *Liebigs Ann.*, 81, 375.

J'ai alors essayé d'obtenir la combinaison plombique $C_7H_{12}O_6, 2 PbO$ signalée par Berthelot⁽⁸⁰⁾; mais en traitant les solutions sucrées par l'acétate de plomb ammoniacal, j'ai obtenu un précipité abondant de chlorure de plomb, provenant de l'acide chlorhydrique de la saccharification, duquel je n'ai pu séparer le sel de plomb cherché.

Le bilan de cette étude est alors le suivant :

NATURE des sucres	POIDS d'hydrazones ou d'osazone	FACTEURS correspondants	POIDS des sucres en grammes
Arabinose	0,8138	0,4747	0,386
Xylose	1,3132	0,4702	0,619
Galactose.....	0,2352	0,6338	0,143
Mannose.....	1,7846	0,6666	1,189
Glucose.....	5,3486	0,5027	2,685
TOTAL.....			5,022
Rhamnose			0,038
Pinite			présence.
Furfurol en solution.....			présence.

La somme des poids des sucres trouvés est supérieure à 5 grammes, ceci s'explique par le fait que le pouvoir réducteur de tous les sucres n'est pas le même; c'est ainsi qu'à 50 milligrammes de sucre correspondent, d'après Pflüger⁽⁸¹⁾, des poids variables de cuivre réduit, ainsi que l'indique le tableau :

NATURE DES SUCRES	POIDS en mg de cuivre réduit par 50 mg de sucre
Arabinose	100,6
Xylose.....	95,4
Galactose.....	91,2
Mannose.....	88,7
Glucose.....	95,4

(80) Berthelot, *C. R.*, 41, 432 et 43, 268.

(81) Pflüger, *Arch. ges. physiol.*, LXIX, 939.

Un fait capital à retenir pour la troisième partie de ce travail est que 80 p. 100 des sucres sont théoriquement fermentescibles.

Cristallisation des jus sucrés.

En évaporant dans le vide une solution provenant de l'épuisement de la sciure saccharifiée, je n'ai obtenu qu'un sirop brun foncé très épais, mais incristallisable, même après plusieurs années et en présence de germes cristallins.

Pour obtenir des cristaux, j'ai dû, avant toute concentration, neutraliser le liquide. J'ai tout d'abord essayé les bases, mais ces dernières résinifient les sucres; puis le carbonate de chaux, mais il laisse dans la solution un important résidu de chlorure de calcium qui gêne la cristallisation; enfin les bicarbonates de soude ou d'ammoniaque qui m'ont conduit aux meilleurs résultats.

J'ai, d'autre part, décoloré les solutions également avant la concentration.

J'ai opéré sur des liquides contenant environ 100 grammes de matières réductrices par litre, désacidifiés par le bicarbonate de soude, décolorés par le noir animal, que j'ai laissé 5 minutes en contact. Après filtration, j'ai concentré de moitié au bain-marie; j'ai alors ajouté à la solution un égal volume d'alcool, j'ai filtré pour séparer le chlorure de sodium et le bicarbonate de soude en excès qui se déposent et concentré dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse. J'ai alors amorcé la cristallisation par addition de quelques cristaux de glucose et abandonné la solution sous la cloche d'un dessiccateur. La cristallisation a lieu en un temps variable, généralement long; en effet, d'après Hesse⁽⁸²⁾, les solutions aqueuses de glucose ne cristallisent qu'avec une extrême lenteur à cause de la transformation tautomérique que le glucose doit subir pour passer de la forme liquide à la forme

(82) Hesse, *Liebigs Ann.*, 176, 89.

cristalline. J'ai obtenu des cristaux en mamelons de couleur blanc sale que j'ai purifiés par cristallisations dans l'alcool éthylique, puis dans l'alcool méthylique.

J'ai effectué sur ces cristaux les déterminations suivantes : point de fusion, pouvoir rotatoire, pouvoir réducteur.

Le corps obtenu se présente sous la forme de cristaux allongés incolores cristallisant dans le système orthorhombique. Ce mode de cristallisation a été signalé par Becke⁽⁸³⁾ pour le glucose pur anhydre.

POINT DE FUSION. — Le point de fusion observé par la méthode du tube capillaire est de 148°; Dubrumfaut, Schmidt et Hesse⁽⁸⁴⁾ ont trouvé comme température de fusion du glucose pur 144-146°, mais ils n'indiquent pas avec quel genre d'appareil ils ont fait leur détermination.

POUVOIR ROTATOIRE. — On nomme pouvoir rotatoire relatif à la raie D du sodium, la déviation comptée négativement à gauche, positivement à droite, exprimée en degrés et minutes, imprimée au plan de polarisation par la solution considérée sous une densité d égale à l'unité et sous une épaisseur de 10 centimètres.

Si le volume total de la solution est V , et si p est le poids du corps actif dissous, on peut remplacer d par l'expression :

$$d = \frac{p}{V}.$$

Si la substance observée sous une épaisseur l donne une déviation A , on a :

$$[\alpha_D] = \frac{A \cdot V}{p \cdot l}.$$

J'ai déterminé le pouvoir rotatoire sur une solution à 10 p. 100 (2 g. 5 de cristaux dissous dans 25 cc. d'eau), et, pour éviter les phénomènes de multirotation, j'ai porté le liquide obtenu à 50°; le pouvoir rotatoire du glucose est

(83) Becke, *Monats.*, 10, 231.

(84) Dubrumfaut, Schmidt et Hesse, *Liebigs Ann.*, 176, 92.

d'ailleurs indépendant de la température. Après refroidissement, j'ai trouvé, avec un tube de 20 centimètres, $A = 10^{\circ},25$, ce qui donne : $[\alpha_D] = 52^{\circ},5$.

Je n'ai pu trouver dans la littérature une valeur incontestée du pouvoir rotatoire du glucose.

Tollens ⁽⁸⁵⁾ indique la formule :

$$\alpha_D = 52,50 + 0,0018796 p + 0,00051683 p^2$$

dans laquelle p désigne la richesse centésimale, mais les autres auteurs donnent des valeurs plus faibles. Pour Soxhlet ⁽⁸⁶⁾ : $\alpha_D = 52^{\circ},85$; pour Ost ⁽⁸⁷⁾ : $\alpha_D = 52^{\circ},54$; pour Salomon ⁽⁸⁸⁾ : $\alpha_D = 52^{\circ},7$, et pour G. Bertrand ⁽¹⁸⁾ : $\alpha_D = 52^{\circ},0$.

POUVOIR RÉDUCTEUR. — 20 cc. de solution aqueuse contenant 50 milligrammes de cristaux ont été portés à l'ébullition durant 3 minutes avec 20 cc. de liqueur cuivrique et 20 cc. de liqueur sodique de G. Bertrand. Le poids de cuivre réduit a été trouvé égal à 95 mg. 8. G. Bertrand indique que 50 milligrammes de glucose réduisent 95 mg. 4 de cuivre.

Ces déterminations permettent d'affirmer que les cristaux obtenus sont constitués par du glucose à peu près pur.

(85) Tollens, *Ber. deutsch. Ges.*, IX, 487 et 4334.

(86) Soxhlet, *Journ. prakt. chem.*, 21, 227.

(87) Ost, *Ber. deutsch. Ges.*, XXIV, 1636.

(88) Salomon, *Ann. Chim.*, 161, 4, 145.

TROISIÈME PARTIE

FERMENTATION ALCOLIQUE DES JUS SUCRES

Expériences de lessivage.

J'ai montré, dans la première partie de ce travail, que la sciure saccharifiée dans les conditions optima (H^2O : 200 à 400 p.; HCl : 2,5 p.; bois sec : 100 p.; durée de cuisson : 5 minutes sous 6 kg. 5 de pression), contient environ 25 p. 100 de matières réductrices. On ne peut, pour extraire ces sucres, songer à utiliser la méthode de lessivage indiquée au chapitre « Analyses », parce que trop longue et donnant surtout des solutions trop diluées.

Afin d'étudier la solubilité des sucres formés au cours de l'hydrolyse, j'ai lessivé le produit d'une saccharification par de petites quantités d'eau bouillante, tombant en pluie sur la sciure digérée. Pour faciliter l'écoulement du liquide, j'ai produit une dépression à la base de l'appareil. J'ai utilisé le produit d'une cuisson ayant donné un rendement en sucres totaux de 25,27 p. 100. J'ai effectué cinq lessivages pour lesquels l'analyse avant et après fermentation m'a donné les résultats suivants :

LESSIVAGES	VOLUMES d'eau ajoutés en cc.	POIDS des sucres réducteurs en grammes par litre	POURCENTAGE des sucres fermentescibles	ACIDITÉ sur 10 cc. en cc. de $NaOH$
1	200	120,5	73,9	31,2
2	200	50,9	74,6	25,0
3	200	37,4	76,7	19,0
4	200	15,7	76,5	12,5
5	200	6,8	78,2	9,6

Le poids total des matières réductrices extraites est de 231 g. 3, ce qui donne un rendement d'extraction de plus de 90 p. 100. Des résultats précédents, il ressort que le premier lessivage entraîne une notable proportion de matières réductrices non fermentescibles (furfurol et acide formique), tandis que les suivants sont plus purs.

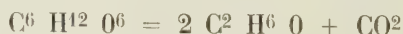
Dans l'industrie, le lessivage pourrait être fait à l'aide de diffuseurs analogues à ceux utilisés dans les sucreries; leur nombre et leur dimension dépendraient de l'importance même de l'installation. Au cours d'essais, faits avec un dispositif de fortune, dans lequel j'ai conservé le principe des diffuseurs, en reliant par un tube le fond de chaque vase à la partie supérieure du précédent, j'ai trouvé qu'avec 8 cuves il ne reste dans la sciure épuisée que 3 p. 100 des sucres qu'elle contenait au début de l'opération.

Fermentations.

J'ai indiqué que les matières réductrices formées au cours de l'hydrolyse chlorhydrique de la sciure de bois de pin maritime sont constituées par les sucres suivants, dans les proportions de :

Arabinose	7,72 %;
Xylose	12,29 %;
Galactose	2,86 %;
Mannose	23,78 %;
Glucose	53,71 %;

Si les pentoses sont infermentescibles, les hexoses, qui constituent 80,35 p. 100 des sucres totaux exprimés en glucose, donnent de l'alcool par fermentation, d'après l'équation classique :



Le galactose indiqué comme infermentescible par Pasteur⁽⁸⁹⁾ a été depuis reconnu fermentescible par Fudakowski et Lippmann⁽⁹⁰⁾ et plus tard par Bouquelot⁽⁹¹⁾, ainsi que par Tollens et Stone⁽⁹²⁾.

D'après Fischer⁽⁹³⁾, le mannose fermente aussi facilement que le glucose.

Quant à ce dernier sucre, Gayon⁽⁹⁴⁾ a montré qu'il fermente directement sous l'action de la levure et de certains mucors sans transformation préalable.

J'ai donné plusieurs fois, au cours de cette étude, des résultats de fermentations et j'ai plus particulièrement indiqué des pourcentages de sucres fermentescibles. Si l'on essaie de faire fermenter directement les jus sucrés, on n'aboutit qu'à un échec; ou la fermentation ne part pas, ou elle s'arrête rapidement après n'avoir consommé qu'une très faible quantité de sucres. C'est que les jus sucrés contiennent de l'acide chlorhydrique. M. Kressmann⁽¹⁴⁾ indique qu'il a essayé « deux cuissons avec 2,5 p. 100 d'acide chlorhydrique et neutralisation par du carbonate de chaux et reconnaît que les chercheurs de son laboratoire furent incapables d'obtenir des fermentations en présence de l'ion Cl ». J'ai essayé à mon tour la neutralisation par le carbonate de chaux, le carbonate et le bicarbonate de soude, sans plus de succès. Ayant alors neutralisé par l'ammoniaque, j'ai réussi à obtenir de meilleurs résultats, près de 50 p. 100 des sucres en expérience ont été transformés en alcool, mais une partie importante s'était résinifiée sous l'action de cette base trop énergique. J'ai alors essayé le bicarbonate d'ammoniaque qui m'a donné entière satisfaction.

Partant du fait que le chlorure d'ammonium ne gênait pas

(89) Pasteur, *C. R.*, 42, 347.

(90) Fudakowski et Lippmann, *Ber. deutsch. Ges.*, 17, 2238.

(91) Bouquelot, *C. R.*, 106, 283.

(92) Tollens et Stone, *Ber. deutsch. Ges.*, 21, 1572.

(93) Fischer et Hirschberger, *Ber. deutsch. Ges.*, 21, 1805, et 22, 365.

(94) Gayon, *Ann. Chim.* (5), 14, 258.

la fermentation alcoolique, j'ai voulu connaître les quantités de ce sel compatibles avec une bonne fermentation.

A cet effet ⁽⁹⁵⁾, j'ai effectué les expériences suivantes :

Dans huit ballons Chamberland de 1 litre, numérotés de 1 à 8, j'ai placé 500 cc. d'eau de levure (125 grammes de levure pressée pour 3 litres d'eau) contenant 96 g. 8 de glucose par litre et, dans chaque ballon, j'ai ajouté les quantités correspondantes à 0, 1, 2, 3, 4, 5, 7,5 et 10 p. 100 de chlorure d'ammonium.

Après stérilisation, j'aiensemencé avec une levure de vin provenant de la Station agronomique de Bordeaux.

Les ballons furent placés dans une étuve maintenue à 30°; au bout d'une trentaine d'heures, les manifestations de la fermentation apparurent et, après six jours, j'ai dosé l'alcool formé, l'acidité et les sucres restant en solution.

J'ai obtenu les résultats suivants :

NUMÉROS des ballons	POIDS en grammes de NH ₄ Cl	DEGRÉS alcooliques G. L. à 15°	ACIDITÉS sur 10 cc. en cc de NaOH N/20	QUANTITÉS de sucre restant après la fermentation
1	0	5,3	8,5	1,8
2	5	5,3	9,5	2,4
3	10	5,3	12,0	2,4
4	15	5,3	13,4	2,4
5	20	5,3	14,9	2,9
6	25	5,2	17,6	3,6
7	37,5	4,2	21,0	7,9
8	50	1,4	28,0	63,8

Il résulte de ces expériences, que le chlorure d'ammonium, non seulement ne gêne pas la fermentation alcoolique jusqu'à la dose de 4 p. 100, c'est-à-dire de 40 grammes de ce sel par litre correspondant à plus de 25 grammes d'acide chlorhydrique par litre, mais de plus fournit à la levure l'ammo-

(95) Fauconnau, P. V. Soc. sciences phys. Bordeaux, 1927-1928.

niaque qui lui est nécessaire ainsi que l'indiquent les chiffres croissants de l'acidité.

Préparation des jus sucrés et de la levure.

Le problème de la préparation des liquides provenant du lessivage de la sciure saccharifiée à la fermentation a consisté : d'une part, à neutraliser ces derniers sans résinifier les sucres en solution, et, d'autre part, à obtenir comme produit de neutralisation du chlorure d'ammonium dans une proportion inférieure à 4 p. 100 du poids du jus sucré.

J'ai obtenu les meilleurs résultats en neutralisant les solutions, soit par du bicarbonate d'ammoniaque et en acidifiant très légèrement le milieu par l'acide acétique, soit en employant un mélange de bicarbonate et d'acétate d'ammoniaque contenant 5 p. 100 de ce dernier sel. De plus, par dilution, lorsque les conditions expérimentales le rendaient nécessaire, j'ai maintenu le taux du chlorure d'ammonium formé à une valeur voisine de 2 p. 100 du poids du liquide, me plaçant ainsi nettement dans les conditions où ce sel ne gêne pas le développement de la levure.

Ayant eu néanmoins quelques fermentations, soit difficiles à partir, soit incomplètes, j'ai pensé à ensemercer mes liquides avec des levures accoutumées aux milieux dans lesquels elles devaient agir. A cet effet, je les ai cultivées dans un moût préparé de la façon suivante :

La base du milieu est de l'eau de levure obtenue en faisant bouillir et en agitant pendant une heure environ 125 grammes de levure pressée avec trois litres d'eau. Le liquide directement filtré n'étant pas limpide, pour le clarifier, j'ai ajouté à la solution, avant la filtration, de la terre d'infusoires. L'eau de levure obtenue est riche en sels ammoniacaux, en peptone et en asparagine qui sont de bons aliments pour les levures, mais ce liquide est insuffisant par lui-même pour obtenir un développement abondant de la levure. J'ai ajouté

à chaque litre 50 grammes de saccharose inverti par de l'eau acidulée par 1 p. 100 d'acide chlorhydrique. L'inversion est obtenue en portant au bain-marie le liquide sucré pendant une demi-heure. Après refroidissement, j'ai neutralisé exactement par addition de bicarbonate d'ammoniaque et ajouté la quantité de chlorure d'ammonium nécessaire pour obtenir une teneur du liquide en ce sel de 4 p. 100 de son poids.

J'ai ajouté, de plus, les constituants du milieu de culture de Mayer.⁽⁹⁶⁾

Phosphate de potasse : 5 grammes;

Sulfate de magnésie : 5 grammes;

Phosphate de calcium : 0 g. 5;

Nitrate d'ammoniaque : 0,75 par litre d'eau de levure sucrée.

Le milieu de culture ainsi obtenu a été réparti par 50 cc. dans de petits ballons Chamberland, et ceux-ci ont été stérilisés 20 minutes à 144°. Après complet refroidissement, j'ai enlevé le capuchon de chaque ballon et introduit rapidement, à l'aide d'un fil de platine terminé par un anneau, un fragment de levure provenant d'une précédente culture. Le col et le capuchon de chaque ballon ont été flambés, et la série a été portée après ensemencement dans une étuve maintenue à la température constante de $30^{\circ} \pm 0^{\circ}5$. Les fermentations, ainsi préparées, ont été abandonnées à elles-mêmes jusqu'à leur complet achèvement, généralement obtenue en six jours.

Il se déposait au fond des ballons une couche de levure, et ceux-ci pouvaient être conservés au moins trois mois.

Chaque flacon était ainsi prêt à servir à semer le pied de cuve de la fermentation du jus sucré provenant d'une expérience de cuisson.

(96) Mayer, *Les levures* par Guillaumont, p. 217.

Fermentation des jus sucrés.

La mise en fermentation directe des jus sucrés, préalablement neutralisés, puis acidifiés, ainsi que je l'ai indiqué, ne peut encore être tentée directement avec plein succès.

Après de nombreux essais, j'ai finalement adopté le mode opératoire suivant : le jus sucré, devant être mis en fermentation, possédait une richesse en sucres totaux, rigoureusement dosée avant l'opération, voisine de 100 grammes par litre, une teneur en chlorure d'ammonium inférieure à 20 grammes par litre, et son volume était de 4 litres. Il était préalablement stérilisé puis refroidi.

Dans un ballon stérile de 10 litres, j'ai versé 250 cc. d'eau de levure sucrée, préparée ainsi que je l'ai indiqué, 50 cc. de solution de sucre de bois, et le contenu d'un petit ballon de Chamberland préalablement agité pour détacher du fond la levure qui s'y trouvait rassemblée. Le col du ballon a été flambé et fermé par un bouchon de coton après chaque opération. Le ballon a été ensuite transporté dans l'étuve à 30°. Après 2 heures, j'ai ajouté 50 cc. de jus sucré; 3 heures plus tard, 50 cc. encore, et, à la fin de la journée, 100 cc.; ensuite, la fermentation a été abandonnée à elle-même pendant la nuit. Le lendemain matin, j'ai constaté à la surface du ballon la présence d'une écume formée au cours de la nuit par le dégagement du gaz carbonique et un développement abondant de la levure. J'ai ajouté alors toutes les heures 250 cc. de la solution pendant 4 heures consécutives, puis j'ai terminé l'addition du jus sucré par fractions de 500 cc. à l'heure.

Pour mieux préciser, la mise en fermentation des sucres extraits d'une cuisson, qui porte sur deux jours est donnée par le tableau suivant :

8 h. 15 : Constitution du pied de cuve avec 250 cc. d'eau de levure sucrée + 50 cc. de sucre de bois et ensemencement par addition du contenu d'un petit ballon de Chamberland;

11 h. 15 : Volume de jus sucré ajouté, 50 cc.;
14 h. 15 : Volume de jus sucré ajouté, 20 cc.;
17 h. 15 : Volume de jus sucré ajouté, 400 cc.;
8 heures : Volume de jus sucré ajouté, 250 cc.;
9 heures : Volume de jus sucré ajouté, 250 cc.;
10 heures : Volume de jus sucré ajouté, 250 cc.;
11 heures : Volume de jus sucré ajouté, 250 cc.;
14 heures : Volume de jus sucré ajouté, 500 cc.;
15 heures : Volume de jus sucré ajouté, 500 cc.;
16 heures : Volume de jus sucré ajouté, 500 cc.;
17 heures : Volume de jus sucré ajouté, 500 cc.;
18 h. 30 : Volume de jus sucré ajouté, 750 cc.

Le but que j'ai recherché et qui m'a conduit à ce mode d'addition progressive du jus sucré est le suivant :

Tout d'abord, durant les neuf premières heures, j'ai accoutumé la levure au milieu dans lequel elle devait vivre, et, pendant les heures de la nuit qui suivaient, j'ai cherché à la faire proliférer. La couche de liquide avait une assez faible épaisseur pour que la vie de la levure soit entièrement aérobic. J'ai d'ailleurs essayé, une fois, de vérifier s'il y avait eu production d'alcool, mais je n'en ai trouvé que des traces dans les 500 cc. du liquide étudié. Dans le cas cité, la richesse du jus sucré était de 112 g. 8 de sucres totaux par litre, il était donc entré en expérience :

250 cc. d'eau de levure sucrée à 50 grammes de saccharose inverti par litre.

250 cc. de la solution de sucre de bois à 112 g. 8 par litre, donc environ 35 grammes de sucres fermentescibles.

Par contre, le fond du ballon était recouvert par la levure,

A partir de ce moment, la vie de la levure devenait presque entièrement anaérobie, par suite des additions massives du liquide à fermenter.

Après un séjour d'une semaine dans l'étuve à 30°, le liquide a été brassé pour en assurer l'homogénéité, et une partie a été distillée en prenant les précautions indiquées pour déterminer la quantité d'alcool formé.

Si, pendant les premiers jours, la fermentation paraissait se ralentir anormalement, j'ai toujours réussi à la rendre active de nouveau, par brassage du liquide durant quelques minutes par un courant d'air dont j'arrêtais les poussières par filtration sur coton.

Après la fermentation, un dosage des sucres restant en solution, a donné la quantité de sucres non fermentescibles dans les conditions de l'expérience. Ils sont calculés en grammes de glucose par litre, quoique constitués en majeure partie par des pentoses.

Interprétation des résultats obtenus.

SUCRES FERMENTESCIBLES. — J'ai considéré comme sucres fermentescibles tous ceux qui ont disparu pendant la fermentation, quel que soit le produit final, alcool ou non. Ils sont donnés par la différence entre la quantité des sucres totaux mis en fermentation et la quantité des sucres trouvés après fermentation, ces sucres étant toujours exprimés en glucose.

La détermination des sucres totaux qui sont fermentescibles a été obtenue en faisant le rapport des sucres fermentescibles aux sucres totaux.

RENDEMENT DE LA FERMENTATION. — Gayon⁽⁹⁷⁾ a indiqué, et la loi française a admis, qu'à une richesse en glucose de 18 grammes par litre correspond 1° alcool.

(97) Gayon, *Vins*, p. 203.

A l'aide de l'alcoomètre de Gay-Lussac, j'ai déterminé dans le jus fermenté distillé le degré alcoolique au 1/10 de degré près.

J'ai divisé par 18 le poids des sucres fermentescibles en grammes par litre et obtenu le degré alcoolique théorique dû à la fermentation des sucres fermentescibles.

J'ai appelé rendement de la fermentation le quotient du degré alcoolique réel par le degré alcoolique théorique. Ce rendement a toujours été supérieur à 90 p. 100 en employant le mode de fermentation indiqué.

Le tableau des fermentations faites à la suite des cuissons relatives à l'étude du rapport de l'acide au bois sec, facteur dont j'ai démontré la prépondérance dans la première partie de cette étude, permet de préciser les résultats obtenus :

Dans le calcul des rendements en alcool absolu par tonne de bois sec, j'ai supposé complet l'épuisement de la sciure, qui d'ailleurs atteint facilement 92 à 95 p. 100, et je n'ai pas tenu compte de la perte à la rectification.

H₂O : 400 p.; pression : 6 kg. 5; durée de cuisson : 5 minutes.

HCl % du bois sec	RENDEMENTS en sucres totaux % du bois sec	POURCENTAGES DES SUCRES		JUS SUCRÉ V = 4.000 cc.		VOLUMES en cc. des jus sucres après fermenta- tion	DEGRÉS réels	DEGRÉS théoriques	RENDEMENTS des fermentations	RENDEMENTS en alcool absolu par tonne de bois sec
		fermentés- cibles	non fermentés- cibles	Richesses en sucres totaux en grammes par litre	Richesses en sucres fermentés- cibles en grammes par litre					
0,5	21,23	56,7	43,3	93,4	52,9	4.250	2°,7	2°,94	94,8	63,2
1	22,14	58,4	41,6	98,4	17,4	4.250	3°,0	3°,19	94,0	71,7
1,5	24,00	66,6	33,4	107,0	71,2	4.250	3°,7	3°,95	93,6	88,1
2	25,12	72,8	27,2	110,4	80,3	4.250	4°,2	4°,45	94,3	101,4
2,5	25,27	73,4	26,9	113,0	82,6	4.250	4°,4	4°,58	96,0	104,5
3	24,52	74,0	26,0	109,4	80,9	4.250	4°,3	4°,49	95,7	102,4
5	23,80	75,2	24,8	104,6	78,6	4.250	4°,2	4°,36	96,3	101,6

Sous-produits de la fermentation.

Les vinasses obtenues après distillation de l'alcool sont encore riches en matières réductrices constituées par des traces de furfurol, du formiate d'ammoniaque, des hexoses qui n'ont pu fermenter, mais principalement des pentoses. Ces liquides concentrés à consistance sirupeuse m'ont donné du furfurol par distillation en présence d'acide chlorhydrique. Les quantités obtenues ont été assez importantes pour permettre de prévoir la concentration des vinasses dans un appareil à multiple effet et leur transformation en furfurol.

Pour ne citer qu'un exemple, en utilisant le jus fermenté privé d'alcool correspondant à la cuisson faite dans les conditions suivantes : HCl : 2,5 p.; H₂O : 400 p.; pression 6 kg. 5; durée de cuisson : 5 minutes; j'ai obtenu un nouveau rendement en furfurol de 3,07 p. 100 du poids de bois sec, soit une quantité double de celle fournie par la purge du digesteur de la cuisson.

Il a été nécessaire de concentrer les vinasses à l'état d'un sirop épais pour que l'action de l'acide chlorhydrique soit efficace sous un faible volume, mais la dépense de combustible pour cette concentration a été compensée par l'obtention directe d'une solution riche en furfurol et par suite facile à rectifier.

Après traitement des vinasses par l'acide chlorhydrique, il reste en solution une abondante quantité de chlorure d'ammonium. Par concentration, j'ai obtenu ce dernier très fortement souillé par des matières noires dont il m'a été difficile, et pour ainsi dire impossible de le séparer; il pourra être employé soit comme engrais, soit pour la préparation de l'ammoniaque en vue de l'obtention du bicarbonate nécessaire à la neutralisation des jus sucrés.

CONCLUSIONS

J'ai démontré, au cours de ce travail, que la saccharification des déchets de bois de pin maritime est facilement obtenue à l'aide de l'acide chlorhydrique dilué sous pression.

Les meilleures conditions d'hydrolyse sont les suivantes.

Bois sec : 100 parties;

Eau : 200 à 400 parties;

Acide chlorhydrique : 2,5 parties;

Pression de cuisson : 6 kg. 5 cm²;

Durée de cuisson : 5 minutes.

Dans ces conditions, j'ai obtenu.

Sucres totaux (exprimés en glucose) : 25,27 p. 100 du poids du bois sec.

Acide acétique : 3,0 p. 100;

Acide formique : 4,8 p. 100;

Furfurol : 1,5 p. 100.

L'analyse des sucres a montré l'existence de deux pentoses et trois hexoses dans la proportion de :

Arabinose : 7,72 p. 100 des sucres totaux;

Xylose : 12,29 p. 100;

Galactose : 2,86 p. 100;

Mannose : 23,76 p. 100;

Glucose : 53,74 p. 100.

Les jus sucrés, obtenus par lessivage de la sciure saccharifiée, ont été neutralisés, non par du carbonate de chaux, comme dans les travaux des précédents auteurs, mais par du bicarbonate d'ammoniaque, et légèrement acidifiés par l'acide acétique. J'ai réussi par ce procédé à faire fermenter 73,1 p. 100 des sucres totaux, et j'ai trouvé par distillation un rendement de 104 cc. 5 d'alcool absolu pour 1000 grammes de bois sec.

Les vinasses, riches en pentoses, distillées après concentration en présence d'acide chlorhydrique m'ont donné une nouvelle quantité de furfurool égale à 3.07 p. 100 des poids du bois sec.

A la fin de cette étude, je crois pouvoir affirmer qu'industriellement, compte tenu d'une perte de 5 p. 100 à la rectification de l'alcool, la saccharification chlorhydrique du bois de pin maritime doit fournir pour une tonne de bois sec :

100 litres d'alcool absolu;
30 kilogrammes d'acide acétique;
18 kilogrammes d'acide formique;
43 kg. 7 de furfurool;
26 kg. 7 de lignine.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	11
HISTORIQUE	12
PREMIERE PARTIE	19
CHAPITRE I. — Appareil employé. Marche d'une cuisson. Méthodes d'analyses	19
CHAPITRE II. — Etude des différents facteurs intervenant dans l'hydrolyse de la sciure	29
DEUXIEME PARTIE. — Etude des sucres formés dans la saccharification	61
CHAPITRE I. — Pentoses	63
CHAPITRE II. — Hexoses	71
TROISIEME PARTIE. — Fermentation alcoolique des jus sucrés.	83
CONCLUSIONS	93

DEUXIEME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Les phénomènes thermo-ioniques.

Vu :

Le Doyen,

G. DUPONT.

Vu et permis d'imprimer :

Bordeaux, le 26 octobre 1933.

Le Recteur de l'Académie,

A. TERRACHER.

